

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-318069
 (43)Date of publication of application : 11.11.2004

(51)Int.Cl.

G03H 1/02

(21)Application number : 2003-395491 (71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD
 (22)Date of filing : 26.11.2003 (72)Inventor : MAENO YOSHITO
 OTAKI HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 2003095771 Priority date : 31.03.2003 Priority country : JP

(64) PHOTOSENSITIVE COMPOSITION FOR VOLUME HOLOGRAM RECORDING AND
 PHOTOSENSITIVE MEDIUM FOR VOLUME HOLOGRAM RECORDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive composition for volume hologram recording with large modulation quantity of the refractive index, for obtaining a volume hologram having controlled diffraction efficiency and half width as desired.
 SOLUTION: The photosensitive composition for volume hologram recording comprises a binder resin, a photopolymerizable compound, a photoinitiator, and a sensitizer. The binder resin has 10,000 to 350,000 average molecular weight and $\geq 80^{\circ}\text{C}$ glass transition temperature. The volume hologram obtained by using the composition shows ≤ 20 nm half-value width of the diffraction spectrum and ≥ 0.3 refractive index modulation amount.

(19) 日本国特許庁(JP) (12) 公開特許公報(A) (11) 特許出願公開番号

特開2004-318069
(P2004-318069A)
(43) 公開日 平成16年11月11日(2004.11.11)

(51) Int. Cl.⁷

G03H 1/02

G03H 1/02

2K008

サーマコート (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-395491(P2003-395491)
(22) 出願日	平成15年11月26日(2003.11.26)
(31) 優先権主張番号	特願2003-95771(P2003-95771)
(32) 優先日	平成15年3月31日(2003.3.31)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)
(71) 出願人	大日本印刷株式会社 000002897
(74) 代理人	大日本印刷株式会社 東京部新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 100075812 弁護士 吉武 賢次
(74) 代理人	大日本印刷株式会社 100091487 弁護士 中村 行幸
(74) 代理人	大日本印刷株式会社 100094640 弁護士 船野 明男
(74) 代理人	大日本印刷株式会社 100107342 弁護士 横田 修幸
(72) 発明者	前 野 義 人
最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 体積型ホログラム記録用感光性組成物および体積型ホログラム記録用感光性媒体

(57) 【要約】

【課題】 所望の回折効率、半値幅に制御された体積型ホログラムを得ることができる、屈折率変調量の大きい体積型ホログラム記録用感光性組成物を提供する。

【解決手段】 バインダー樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、および増感剤を含んだ体積型ホログラム記録用感光性組成物であって、前記バインダー樹脂の平均分子量が1万～35万で、かつ、ガラス転移温度が80℃以上であり、この組成物を用いて得られる体積型ホログラムの回折スベクトルの半値幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変調量が0.03以上とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

バインター樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、および増感剤を含んでなる体積型ホログラム記録用感光性組成物であって、

前記バインター樹脂の平均分子量が1万～2.5万で、かつ、ガラス転移温度が80℃以上

であり、

この組成物を用いた感光性媒体を露光して体積型ホログラムを記録したときの、得られる

体積型ホログラムの回折スポットの半値幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変動量が

0.03以上である、体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項2】

前記バインター樹脂が、アクリル系樹脂である、請求項1に記載の体積型ホログラム記

録用感光性組成物。

【請求項3】

バインター樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、および増感剤を含んでなる体積型ホ

ログラム記録用感光性組成物であって、

前記バインター樹脂の平均分子量が3.0万～10.0万で、かつ、ガラス転移温度が60℃

以下であり、

この組成物を用いた感光性媒体を露光して体積型ホログラムを記録したときの、得られる

体積型ホログラムの回折スポットの半値幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変動量が

0.03以上である、体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項4】

前記バインター樹脂が、酢酸ビニル系樹脂である、請求項3に記載の体積型ホログラム

記録用感光性組成物。

【請求項5】

バインター樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、および増感剤を含んでなる体積型ホ

ログラム記録用感光性組成物であって、

前記バインター樹脂の平均分子量が1万～2.6万で、かつ、ガラス転移温度が60℃以下

であり、

この組成物を用いた感光性媒体を露光して体積型ホログラムを記録したときの、得られる

体積型ホログラムの回折スポットの半値幅が、25nm以上で、かつ、屈折率変動量が

0.03以上である、体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項6】

前記バインター樹脂が、酢酸ビニル系樹脂である、請求項5に記載の体積型ホログラム

記録用感光性組成物。

【請求項7】

請求項1～4のいずれか1項に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物からなる感

光層が、透明基材上に設けられてなる体積型ホログラム記録用感光性媒体であって、

体積型ホログラムを記録したときの、得られる体積型ホログラムの回折スポットの半値

幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変動量が0.03以上である、体積型ホログラム記

録用感光性媒体。

【請求項8】

請求項5または6に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物からなる感光層が、透

明基材上に設けられてなる体積型ホログラム記録用感光性媒体であって、

体積型ホログラムを記録したときの、得られる体積型ホログラムの回折スポットの半値

幅が、25nm以上で、かつ、屈折率変動量が0.03以上である、体積型ホログラム記

録用感光性媒体。

【請求項9】

請求項7に記載の体積型ホログラム記録用感光性媒体を用いた体積型ホログラムであ

て、回折スポットの半値幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変動量が0.03以上で

ある、体積型ホログラム。

10

20

30

40

50

【請求項10】

請求項8に記載の体積型ホログラム記録用感光性媒体を用いた体積型ホログラムであつて、回折入ベクトルの半値幅が、25nm以下で、かつ、屈折率変調量が0.03以上である、体積型ホログラム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

体積型ホログラム用材料に関し、特に、屈折率変調(Δn)が大きく、所望の回折効率、半値幅に制御された体積型ホログラムを得るための体積型ホログラム記録用感光性組成物および体積型ホログラム記録用感光性媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

体積型ホログラムは、物体を三次元で表現でき、高い回折効率、波長選択性を持つことと、高度な製造技術が必要であることから、意匠用途、セキュリティ用途、光學素子用途として幅広く利用されている。かかる体積型ホログラムはコヒーレンス性(可干渉性)が高く、波長が等しい物体光と参照光とを干渉させて、体積型ホログラム記録用材料に入射し、物体に関する三次元情報を材料内部に干渉縞として記録することにより作製されるものである。

【0003】

この干渉縞は干渉光の明暗部分に対応した屈折率変調として記録される。また、体積型ホログラムの一つの特徴として、優れた波長選択性を有することが挙げられ、特定波長の光線(入力光)に対して、特定の角度ないし波長の光のみを回折し再生できる。

【0004】

近年、このような体積型ホログラムの特徴を利用して、体積型ホログラムを光學素子やフラットトップ等の分野に応用する試みとなされている。すなわち、再生回折光の中心波長や半値幅を制御することにより、再生光を特定のプロファイルを有する光に変換することが行われている。

【0005】

再生光の波長や半値幅を制御する方法として、例えば、特開平06-004015号公報に記載されているように光重合性化合物や可塑剤等を含有した溶媒にホログラム層を浸漬し、ホログラム再生波長を変化させることが開示されている(特許文献1)。また、特許第2602345号公報や特表平09-506441号公報には、光重合性化合物、可塑剤等からなる樹脂層をホログラム層に貼り合わせる方法により作製されるもの、ホログラム記録工程や材料等の観点から問題がある。

【0006】

しかしながら、光重合性化合物、可塑剤等を含有した溶媒にホログラム層を浸漬する方法においては、溶媒を使用する湿式法であるため、湿式現象処理が煩雑で製造コストがかかるため量産には不向きである。一方、光重合性化合物、可塑剤等からなる樹脂層をホログラム層に貼り合わせる方法においては、乾式法により作製されるもの、ホログラム記録層とは別に波長制御を目的としたカラーチューニング層を設ける必要があるため、製造工程や材料等の観点から問題がある。

【特許文献1】特開平06-4015号公報

【特許文献2】特許第2602345号公報

【特許文献3】特表平09-506441号公報

【発明の概要】

【0007】

本発明者らは今般、バインダーとして用いる樹脂のガラス転移温度および分子量を調整することにより、所望の回折効率および半値幅を有する体積型ホログラムが得られるとの知見を得た。本発明はかかる知見によるものである。

【0008】

すなわち、本発明の目的は、所望の回折効率、半値幅に制御された体積型ホログラムであって、屈折率変調量の大きい体積型ホログラムを得ることができる、体積型ホログラム記録用感光性組成物および体積型ホログラム記録用感光性媒体を提供することにある。

【0009】

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物は、バインダー樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、および増感剤を含んでなる体積型ホログラム記録用感光性組成物であって

前記バインダー樹脂の平均分子量が1万～25万で、かつ、ガラス転移温度が80℃以上であり、この組成物を用いた感光性媒体を露光して体積型ホログラムを記録したときの、得られる体積型ホログラムの回折入ベクトルの半値幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変調量が0.03以上である。また、上記のバインダー樹脂は、アクリル系樹脂であることが好ましい。

【0010】

本発明の別の態様としての体積型ホログラム記録用感光性組成物は、バインダー樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、および増感剤を含んでなる体積型ホログラム記録用感光性組成物であって、前記バインダー樹脂の平均分子量が30万～100万で、かつ、ガラス転移温度が60℃以下であり、この組成物を用いた感光性媒体を露光して体積型ホログラムを記録したときの、得られる体積型ホログラムの回折入ベクトルの半値幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変調量が0.03以上である。また、上記のバインダー樹脂は、酢酸ビニル系樹脂であることが好ましい。

【0011】

本発明の別の態様としての体積型ホログラム記録用感光性組成物は、バインダー樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、および増感剤を含んでなる体積型ホログラム記録用感光性組成物であって、前記バインダー樹脂の平均分子量が1万～26万で、かつ、ガラス転移温度が60℃以下であり、この組成物を用いた感光性媒体を露光して体積型ホログラムを記録したときの、得られる体積型ホログラムの回折入ベクトルの半値幅が、25nm以上で、かつ、屈折率変調量が0.03以上である。また、上記のバインダー樹脂は、酢酸ビニル系樹脂であることが好ましい。

【0012】

このような感光性組成物を用いることにより、所望の回折効率、半値幅に制御された体積型ホログラムであって、屈折率変調量の大きい体積型ホログラムを得ることができる。

【発明の具体的説明】

【0013】

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物および該感光性組成物を用いた体積型ホログラム記録用感光性媒体についてさらに詳しく説明する。

【0014】

1. 体積型ホログラム記録用感光性組成物

本発明により提供される体積型ホログラム記録用感光性組成物は、バインダー樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、および、前記光重合開始剤の可視レーザー光波長に対する感度を増感せしめる増感剤からなるものであり、該バインダー樹脂として、その分子線およびガラス転移点が所定の範囲を有する樹脂を用いることにより、所望の回折効率および半値幅の回折入ベクトルを有する体積型ホログラムを得ることができるものである。

【0015】

例えば、回折効率が高く入ベクトルの半値幅の小さいホログラムを有する体積型ホログラムは、光学用の記録材として有用である。一方、半値幅が大きいホログラムを有する体積型ホログラムでは、ホログラム像が明るく、グラフィックアート等に有用である。

【0016】

このように、本発明においては、使用するバインダー樹脂の材料物性を制御することにより、所望の回折入ベクトルを有する体積型ホログラムを得られることを見出したものである。

【0017】以下、本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物を構成する各成分について説明する。

【0018】

(1) バインダー樹脂

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物を構成するバインダー樹脂は、第一の態様として、平均分子量が1万～2.5万で、かつ、ガラス転移温度が80℃以上であり、好ましい態様としては、平均分子量が1万～1.1万で、かつ、ガラス転移温度が80℃以上である。このような特性を有するバインダー樹脂としては、アクリル系樹脂が好ましく、特に、ポリ(メタ)アクリル酸エステルまたはその部分加水分解物が好適に用いられる。

10

【0019】

また、本発明の第2の態様としてのバインダー樹脂は、平均分子量が3.0万～10万で、かつ、ガラス転移温度が60℃以下である。このような特性を有するバインダー樹脂としては、酢酸ビニル系樹脂が好ましく、特に、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物が好適に用いられる。

【0020】

上記のような特性を有するバインダー樹脂を含んでなる体積型ホログラム記録用感光性組成物を用いた体積型ホログラムにおいては、回折入ベクトルの半値幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変動量が0.03以上であり、回折効率の高いホログラムとして光学用途に適用できる。すなわち、回折効率が高く、かつ半値幅が小さく波長選択性に優れたため、特定波長の光を特定方向に効率良く回折でき、回折光学素子や波長選択フィルタ等への応用に好適である。

20

【0021】

また、本発明の第3の態様として、バインダー樹脂の平均分子量が1万～2.6万で、かつ、ガラス転移温度が60℃以下である。好ましい態様としては、平均分子量が1万～2.5万で、かつ、ガラス転移温度が60℃以上である。このような特性を有するバインダー樹脂としては、酢酸ビニル系樹脂が好ましく、特に、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物が好適に用いられる。

【0022】

上記のような材料特性を有するバインダー樹脂を含んでなる体積型ホログラム記録用感光性組成物を用いた体積型ホログラムにおいては、回折入ベクトルの半値幅が、25nm以上で、かつ、屈折率変動量が0.03以上であり、グラフアイソット等の明るさが必要とされる分野に好適に用いることができる。すなわち、半値幅が大きく、かつ広範囲の波長の光を有効に利用でき、画像が明るくなるため、POPやフレミウムグッズ等、視認性がより高く要求される分野への応用に好適である。

【0023】

なお、本発明に用いる「平均分子量」なる用語は、重量平均分子量を意味し、ゲル濾過法(GPC)により測定し、ポリスチレン換算した値である。また、ガラス転移温度は、一般に、動的粘弾性測定、示差熱分析、ないし公知の手法により測定できるが、本発明においては、動的粘弾性測定における損失正接が最大値をとる温度を当該樹脂のガラス転移温度としたものである。さらに、屈折率変動係数(以下、 Δn ともいう)は、Kogelnikの下記理論式(Bell Syst. Tech. J., 48, 2909 (1969)に記載)より算出されるものである。

40

$$\eta = \tan h^2 \left(\pi (\Delta n) d / \lambda \cos \theta_0 \right)$$

(ここで、 η は回折効率、 d は感材膜厚、 λ は記録レーザー波長、 θ_0 は記録レーザー光の感材中への入射角度である。)

本発明においては、上記のバインダー樹脂に限定されるのではなく、所定の物性値を具備する樹脂を用いることができる。具体的には、ポリビニルアルコールまたはその部分アセタール化物、トリアセタールエーテル、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、シリコンエポキシ、ポリスチレン、ポリビニルアクリル、タジエン、

50

ポリクロロレン、ポリ塩化ビニル、ポリアリレート、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はその誘導体、ポリ-N-ビニルピロリド又はその誘導体、ポリアリレート、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはその半エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の共重合可能なモノマー群の少なくとも1つを重合成分とする共重合体等、またはそれらの混合物が用いられる。さらに、共重合成分として、熱硬化または光硬化可能な硬化性官能基を含有するモノマーを使用することができる。このように硬化性モノマーを用いることにより、膜強度が向上し、耐熱性や機械強度が向上する。

【0024】

また、パインダー樹脂として、オリゴマータイプの硬化性樹脂を使用することもでき、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ノボラック、オーケレゾールノボラック、および、p-アルキルフェノールノボラック等の各種フェノール化合物と、エピクロロヒドリンとの縮合反応により生成されるエポキシ化合物等が挙げられる。

【0025】

さらに、パインダー樹脂として、ゾルゲル反応を利用した有機-無機ハイブリッド樹脂を使用することもできる。有機-無機ハイブリッドポリマーの例として、例えば、下記一般式(1)で表わされる、重合性基を有する有機金属化合物とビニルモノマーの共重合体が挙げられる。

$R^m M (OR^n)_n$ (1)

(ここで、MはSi、Ti、Zr、Zn、In、Sn、Al、またはS_e等の金属であり、Rは炭素数1~10のビニル基、または(メタ)アクリル基であり、Rⁿは炭素数1~10のアルキル基であり、m+nは金属Mの価数を表す。)

金属としてSiを使用する場合の有機金属化合物としては、例えば、ビニルトリエトキシラン、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリブトキシラン、ビニルトリブトキシラン、ビニルトリブトキシラン、および、メタクリロキシプロピルメトキシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0026】

また、ビニルモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、およびメタクリル酸エステル類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】

さらに、パインダー樹脂と光重合性化合物との屈折率差を大きくするために、下記一般式(2)で表わされる、有機金属化合物を組成物中に添加することもできる。

$M' (OR^n)_n$ (2)

(ここで、M'はTi、Zr、Zn、In、Sn、Al、またはS_e等の金属であり、Rⁿは炭素数1~10のアルキル基であり、n⁺は金属M'の価数を表す。)

上記の有機金属化合物を添加すると、水ないし酸触媒の存在下においてゾルゲル反応により、上記のパインダー樹脂と網目構造を形成するため、パインダー樹脂の屈折率を上げることができる。光重合性化合物との屈折率差を上げるためには、できるだけ屈折率の高い金属(M')を有する有機金属化合物を用いることが好ましい。

【0028】

(2) 光重合性化合物

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物を構成する光重合性化合物としては、光ラジカル重合性化合物、光カチオン重合性化合物、ないし光二量性化合物等が挙げられる。これら光重合性化合物の含有量としては、パインダー樹脂100重量部に対して10~1000重量部、好ましくは10~200重量部である。

【0029】

光ラジカル重合性化合物としては、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和

二重結合を持つ化合物が挙げられ、例えば不飽和カルボクシ酸、及びその塩、不飽和カルボ

クシ酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボクシ酸と脂肪族多価アミン

化合物とのアミド結合物が挙げられる。具体例として脂肪族多価アルコール化合物と不飽

和カルボクシ酸とのエステルを挙げる。アクリル酸エステルとして、エチレンジ

アクリル酸エステル、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタジエ

ールジアクリレート、ブタジエングリコールジアクリレート、アロピレングリコ

ールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロ

パクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、

トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサメチロールジアクリレート、1,4-シクロ

ヘキサメチロールジアクリレート、ブタジエングリコールジアクリレート、ペンタエ

リスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリス

トールブトラアクリレート、ペンタエリスリトールブトラアクリレート、ジペンタエリス

トールヘキサアクリレート、ソルビトールアクリレート、ソルビトールブトラア

クリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ

アクリロイルオキシエチル）イソシアレート、ポリエチレンアクリレート、ポリブタ

2-ブタジエノキシエチルアクリレート、2-ブタジエノキシエチルアクリレート、ア

クリロキシエチルアクリレート、2-（p-クロロフェノキシ）エチルアクリレート、p

クロロフェノキシエチルアクリレート、アクリロキシエチルアクリレート、ア

クリロキシエチルアクリレート、0-ビフェニルアクリレート、9,9-ビス（4-アクリロキシ

ジエチルフェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-アクリロキシフェニル）アクリレ

ン、9-ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

ビス（4-アクリロキシエチル）フェニル）アクリレート、9,9-ビス（4-

また、金属微粒子表面を反応性基で修飾した化合物を使用することもでき、たとえば、
金属微粒子としては屈折率が高いTi、Zr、Zn、In、Sn等が例示される。光重合

【0033】
キセノキシド等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

また、光カチオン重合性化合物としては、エポキシ環やオキセタン環に代表される環状
エーテル類、チオエーテル類、ピニルエーテル類が挙げられる。具体例として、エポキシ
環含有化合物を挙げる。ポリアルキルグリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノ
ルAジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグ
リシジルエーテル、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、トリメチロールプロパントリグ
リシジルエーテル、アクリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、シクロヘ

【0032】
「メタクリレート」に、「アクリロキシ」が「メタクリロキシ」に、「アクリロ
キセノキシ」が「メタクリロキシ」になる化合物が具体例として例示される。

メタクリル酸エステルとしては、上記アクリル酸エステル化合物名のうち、「アクリル
酸」が「メタクリレート」に、「アクリロキシ」が「メタクリロキシ」に、「アクリロ

【0031】
ニルケトンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、特開昭61-72748号公報に開示されている、硫黄含有アクリル化合物を使
用することもでき、例えば、4,4'-ビス（β-アクリロイルオキシエチルチオ）ジフ
エニルアルホソ、4,4'-ビス（β-アクリロイルオキシエチルチオ）ジフエニルケ
トン、4,4'-ビス（β-アクリロイルオキシエチルチオ）-3,3',5,5'-テトラ
フプロモジフエニルケトン、2,4-ビス（β-アクリロイルオキシエチルチオ）ジフエ
ニルケトンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0030】
また、特開昭61-72748号公報に開示されている、硫黄含有アクリル化合物を使

用することもでき、例えば、4,4'-ビス（β-アクリロイルオキシエチルチオ）ジフ
エニルアルホソ、4,4'-ビス（β-アクリロイルオキシエチルチオ）ジフエニルケ
トン、4,4'-ビス（β-アクリロイルオキシエチルチオ）-3,3',5,5'-テトラ
フプロモジフエニルケトン、2,4-ビス（β-アクリロイルオキシエチルチオ）ジフエ
ニルケトンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40
30
20
10

の形態としては、上記ラジカル重合、カチオン重合が挙げられる。光ラジカル重合可能な官能基としては、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合が挙げられ、例えば、エチレン性不飽和二重結合含有ラジカル等が金属表面を処理することによって導入できる。エチレン性不飽和二重結合含有ラジカル等としては、上記のビニルシラン、(メタ)アクリロイルシラン等が使用できるが、これらに限定されるものではない。

【0034】

光カチオン重合可能な官能基としては、エポキシ環やオキセタン環に代表される環状エーテル類、チオエーテル類、ビニルエーテル類が挙げられ、例えばエポキシ環含有ラジカル等が金属表面を処理することによって導入できる。エポキシ環含有ラジカル等としては、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -ブチルトリメトキシシラン等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0035】

(3) 光重合開始剤

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物を構成する重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤、ないし光カチオン重合開始剤を用いることができる。これら光重合開始剤の含有量は、バインダー樹脂100重量部に対して0.1〜20重量部、好ましくは5〜15重量部である。

【0036】

光ラジカル重合開始剤としては、イミダゾール誘導体、ピスイミダゾール誘導体、N-アリールグリシン誘導体、有機アジド化合物、チタノセン類、アルミニウム錯体、有機過酸化物、N-アルコキシシリジン化合物、チオキサンチン誘導体等が挙げられ、更に具体的に、1,3-ジ(1-アチルジオキシカルボニル)ペンタエノン、3,3',4,4'-テトラキス(1-アチルジオキシカルボニル)ペンタエノン、3-アチル-5-イソオキサゾレン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ピス(2,4,5-トリオフェニル)イミダゾール、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(商品名イソカルキエフ651、チバ・スベシヤルチイ・ケミカルズ(株)製)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-アセチル-アセチル(商品名イソカルキエフ184、チバ・スベシヤルチイ・ケミカルズ(株)製)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-アゾノ-1(商品名イソカルキエフ369、チバ・スベシヤルチイ・ケミカルズ(株)製)、ピス(2,4-シクロペンタジエノ-1-イル)-ピス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロ-1-イル)-アゾニル)チタニウム(商品名イソカルキエフ784、チバ・スベシヤルチイ・ケミカルズ(株)製)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0037】

光カチオン重合開始剤としては、アルホノ酸エステル、イミドアルホネート、ジアルキル-4-ヒドロキシアルホニウム塩、アリールアルホノ酸-p-ニトロベンジルエステル、シラノール-アルミニウム錯体、(2,6-ペンゼン)(2,5-シクロペンタジエニル)鉄(II)等が例示され、更に具体的に、ペンタメチルシレート、2,5-ジニトロベンジルシレート、N-トリメチル酸イミド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0038】

光ラジカル重合開始剤としても、光カチオン重合開始剤としても用いられるものとして、芳香族ヨードニウム塩、芳香族アルホニウム塩、芳香族ジアルホニウム塩、芳香族ホニウム塩、トリアジン化合物、鉄アレーン錯体等が例示され、更に具体的に、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、ピス(2,6-ペンゼン)ヨードニウム、ピス(2,4-シクロペンタジエニル)ヨードニウム、ピス(2,6-ペンゼン)ヨードニウム等のヨードニウム塩、クロロピニル、クロロピニル、ピス(2,6-ペンゼン)ヨードニウム、ピス(2,4-シクロペンタジエニル)ヨードニウム等のヨードニウム塩、トリメチルアセチル、4-トリメチルアセチル

50

40

30

20

10

ルホニウム、トリヌ(4-メチルフェニル)ヌルホニウム等のヌルホニウムのクロリド、
フロミド、ホウフ化塩、ヘキサフルオロボスフェート塩、ヘキサフルオロフenchone-
ト塩等のヌルホニウム塩、2, 4, 6-トリヌ(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリ
フェニル、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリフェニル、
2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリフェニル等の2, 4, 6-置換-1, 3, 5-トリ
フェニル化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

光重合開始剤は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に分解処理されるのが好ましい。

【0040】

(4) 博愛園

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物を構成する増感剤は、上記の光重合開始剤の記録光に対する感度を増感せしめる役割を担うものである。具体的に、チオピリリウム塩系色素、メロシアン系色素、キノリン系色素、ヌチリルキノリン系色素、ケトケアリル系色素、チオキサントロン系色素、キサントロン系色素、オキソノール系色素、シアニン系色素、ローダニン系色素、ピリリウム塩系色素、シクロペンタン系色素、シクロヘキサニン系色素等が例示される。シアニン、メロシアン系色素の具体例としては、3, 3'-ジカルボキシエチル-2, 2'-チオシアニソフロミン、1-カルボキシメチル-1'-カルボキシエチル-2, 2'-チオシアニソフロミン、1-カルボキシメチル-3'-ジカルボキシエチル-2, 2'-チオシアニソフロミン、1, 3'-ジエチル-2, 2'-キノキサシアニソヨ-ジフゾリチン]エチリチン]-2-チオキノ-4-オキサゾリジン等が挙げられ、ケアリル、ケトケアリル系色素の具体例としては、3-(2'-ベンゾイミダゾール)-7-ジエチルアミノケアリル、3, 3'-カルボニルピス(7-ジエチルアミノケアリル)、3, 3'-カルボニルピス(7-アセトキシケアリル)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0041】

可視光増感剤は、光学素子のような高透明性が要求される場合には、ホログラム記録後の後工程や、加熱や紫外線照射時に、分解等により無色になるものが好ましい。

【0042】

また、該増感剤の含有量は、バインター樹脂100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.01~3重量部である。

【0043】

これらの体積型ホログラム記録用感光性組成物は、溶媒に溶解させて塗布液として用いる。溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、メチルセロソルフ、エチルセロソルフ、メチルセロソルフアセテート、エチルセロソルフアセレート、酢酸エチル、1，4-ジオキサン、1，2-ジクロロエタン、ジクロルメタン、クロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0044】

2. 体積型ホログラム記録用感光性媒体

次に、上記の体積型ホログラム記録用組成物を用いた体積型ホログラム記録用感光性媒体について説明する。

【0045】

本發明における体積型ホログラム記録用感光性媒体は、上記の組成物からなる感光層を透明基材上に設けてなるものであり、その組成物を構成するバインダー樹脂の性質によつて、露光後の体積ホログラム特性が異なるものである。

【0046】

すなわち、バインダー樹脂として、平均分子量が1万~2.5万で、かつ、ガラス転移温度が80℃以上のアクリル樹脂を用いた場合や、平均分子量が3.0万~1.00万で、かつ、ガラス転移温度が60℃以下の酢酸ビニル樹脂を用いた場合は、体積ホログラム記録後のホログラムは、回折入ベクトルの半値幅が、2.0 nm以下で、かつ、屈折率変動量が0.03以上である。一方、バインダー樹脂として、平均分子量が1万~2.6万で、かつ、ガラス転移温度が60℃以下の酢酸ビニル樹脂を用いた場合は、回折入ベクトルの半値幅が、2.5 nm以上で、かつ、屈折率変動量が0.03以上である。

【00047】

体積型ホログラム記録用感光性媒体は、基材上に、上記の組成物からなる塗布液を、スピンコート、グラビアコート、コンフォーマー、ないし、バーコート等を用いて、塗布し、乾燥し、感光層を形成することにより得られる。

1840

種類型ホログラム記録用感光性媒体に用いる基材としては、透明性を有する樹脂等であれば良く、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリウレタンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリメタクリレートフィルム、ポリマシフフィルム、ポリメタクリレートフィルム、ポリ共重合フィルム、ポリエチレンフィルム等のポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム等の樹脂が挙げられる。

【0049】

該基材の膜厚としては2~200 μ m、好ましくは10~50 μ mである。上記組成物の塗布量は、塗布乾燥後の該塗布膜の厚みが、1~100 μ m、特に10~40 μ mとなることが好ましい。また、乾燥後の塗布膜に粘着性がある場合、保護フィルムとして上記基材として例示したフィルムを用い、該フィルムを塗布面上にラミネートすることができ、この場合、ラミネートフィルムと塗布面との接触面は、後から剥がしやすいうように離型処理がされていても良い。

【0005】

3. 体積水ロケラの記録方法

ホログラムの記録には、可視レーザー光、例えば、アルゴンレーザー（458 nm、488 nm、514.5 nm）、クリプトンレーザー（647.1 nm）、ヘリウム-ネオンレーザー（633 nm）、YAGレーザー（532 nm）等のレーザー光を用いて、体積型ホログラム記録用感光性媒体に記録することができる。

【 1 5 0 0 】

体積型ホログラム記録用感光性媒体に体積型ホログラムを記録する方法としては、従来から知られているいずれの方法を用いても良い。

【 0 0 5 2 】

例えば、体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層に原版を密着させ、透明基材フィルム側から可視光、あるいは紫外光や電子線のような電離放射線を用いて干渉露光を行うことにより体積型ホログラムが記録される。

0053

また、屈折率調整の促進、重合反応発熱のために、干渉露光後、紫外線による全面露光や加熱等の処理を適宜行うことができる。

【0054】

このようにして得られた体積型ホログラムにおいては、公知の技術を用いて、透過率又はペクトルを測定することにより、回折又はペクトルを得ることができる。本発明における「半値幅」なる用語は、回折ビームを示す波長における、該回折又はペクトルのペーシングの透過率を T_p 、ビーム値の透過率を T^p とした場合の、 $(T_p - T^p) / 2$ の値での又はペクトル幅を意味するものである。

【美施例1】

【0055】

実施例 1

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

【0056】

ポリメチルメタクリレート

(ポリスチレン換算重量平均分子量：1万5千)

1, 6-ヘキサメチレンジオキシジメチルエーテル

(ナガセケムツックス製 EX-212)

ジフェノキシエタノールオレシジフクリレート

(大阪ガス製 BPEFA)

ジブリールヨードニウム塩 (ローテイア製、PI2074)

2, 5-ビス-(4-ジエチルフェニルペンジリデン) シクロペンタノール

1-ブタノール

メチルエチルクトン

上記の調整した溶液を、38 μm のポリエチレンテレフタレート (PET) フイルム (東レ製ルミラート-60) 上にバコーターを使用して、乾燥膜厚 10 μm となるように塗布し、体積型ホログラム記録用感光性媒体を作製した。

感光層側をミラーにラミネートし、PET 側から 532 nm レーザー光を 60 mJ/cm² 入射して、体積型ホログラムを記録した。

【0057】

次いで、加熱、紫外線全面照射により感光層を固定し、体積型ホログラムを得た。

得られた体積ホログラムについて、分光光度計 (島津製作所製 UVPC-3100) の透過率測定を行い、屈折率変動量 (Δn)、回折効率、および半値幅の算出を行った。

【0058】

なお、回折効率 η は、得られた透過スペクトルのピーク透過率を T_p、ベースラインの透過率を T_b として、下記式、

$$\eta = (T_p - T_b) / T_b$$

により算出し、半値幅 (T_{1/2}) は、透過率のピーク値 (T_p) とベースライン透過率 (T_b) の差の 1/2 の値を下記式、

$$T_{1/2} = (T_p - T_b) / 2$$

により算出し、T_{1/2} 時の透過スペクトル (透過波長) 幅を半値幅とした。得られた、回折効率および半値幅の値を用いて、上記の Kogelnik 理論式により Δn を算出した。

【0059】

実施例 2

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリメチルメタクリレート

(ポリスチレン換算重量平均分子量：7万)

1, 6-ヘキサメチレンジオキシジメチルエーテル

(ナガセケムツックス製 EX-212)

ジフェノキシエタノールオレシジフクリレート

(大阪ガス製 BPEFA)

ジブリールヨードニウム塩 (ローテイア製、PI2074)

2, 5-ビス-(4-ジエチルフェニルペンジリデン) シクロペンタノール

1-ブタノール

メチルエチルクトン

実施例 1 と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。

【0060】

実施例 3

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリメチルメタクリレート

- (ポリスチレン換算重量平均分子量：9万3千)
1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル
(ナガセケムツックス製 EX-212)
ジフェノキシエタノールポリオレジンジアクリレート
(大阪ガス製 BPEFA)
ジアリールヨフニウム塩 (ローチケイ製、PI2074)
5 重量部
1 重量部
3 0 重量部
10
- 実施例 1 と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。
- 【0061】
- 実施例 4
下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。
ポリメチルメタクリレート
(ポリスチレン換算重量平均分子量：12万)
1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル
(ナガセケムツックス製 EX-212)
ジフェノキシエタノールポリオレジンジアクリレート
(大阪ガス製 BPEFA)
ジアリールヨフニウム塩 (ローチケイ製、PI2074)
5 重量部
1 重量部
3 0 重量部
3 0 重量部
20
- 実施例 1 と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。
- 【0062】
- 実施例 5
下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。
ポリ酢酸ビニル
(ポリスチレン換算重量平均分子量：50万)
1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル
(ナガセケムツックス製 EX-212)
ジフェノキシエタノールポリオレジンジアクリレート
(大阪ガス製 BPEFA)
ジアリールヨフニウム塩 (ローチケイ製、PI2074)
5 重量部
1 重量部
3 0 重量部
3 0 重量部
30
- 実施例 1 と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。
- 【0063】
- 実施例 6
下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。
ポリ酢酸ビニル
(ポリスチレン換算重量平均分子量：8万3千)
1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル
(ナガセケムツックス製 EX-212)
ジフェノキシエタノールポリオレジンジアクリレート
(大阪ガス製 BPEFA)
ジアリールヨフニウム塩 (ローチケイ製、PI2074)
5 重量部
1 重量部
3 0 重量部
50

実施例 1 と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。
 メチルエチルケトン 3.0 重量部

【0064】

実施例 7

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリ酢酸ビニル

(ポリスチレン換算重量平均分子量：10万)

1, 6-ヘキサメチレンジオキシシランエーテル

(ナガセケムツクス製 EX-212)

ジフェノキシエタノールオレシジフクリレート

(大阪ガス製 BPEFA)

ジブチルヨードニウム塩 (ローテイト製、P12074)

2, 5-ビス-(4-ジエチルフェニルペンジリチン) シクロペンタノン 1 重量部

1-ブタノール 3.0 重量部

メチルエチルケトン 3.0 重量部

【0065】

実施例 8

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリ酢酸ビニル

(ポリスチレン換算重量平均分子量：2.6万)

1, 6-ヘキサメチレンジオキシシランエーテル

(ナガセケムツクス製 EX-212)

ジフェノキシエタノールオレシジフクリレート

(大阪ガス製 BPEFA)

ジブチルヨードニウム塩 (ローテイト製、P12074)

2, 5-ビス-(4-ジエチルフェニルペンジリチン) シクロペンタノン 1 重量部

1-ブタノール 3.0 重量部

メチルエチルケトン 3.0 重量部

【0066】

実施例 9

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリ酢酸ビニル

(ポリスチレン換算重量平均分子量：1.7万)

1, 6-ヘキサメチレンジオキシシランエーテル

(ナガセケムツクス製 EX-212)

ジフェノキシエタノールオレシジフクリレート

(大阪ガス製 BPEFA)

ジブチルヨードニウム塩 (ローテイト製、P12074)

2, 5-ビス-(4-ジエチルフェニルペンジリチン) シクロペンタノン 1 重量部

1-ブタノール 3.0 重量部

メチルエチルケトン 3.0 重量部

【0067】

実施例 10

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリエチルアクリレート

(ポリスチレン換算重量平均分子量：10万)

1, 6-ヘキサメチレンジオキシシランエーテル

50

10

20

30

40

(ナガセケムテックエクス-212) シンエノキエタノールフルオレンジフクリレート (大阪ガス製BPEFA) ジアリールヨードニウム塩(ローチケイア製、P12074) 1重量部 1-ブタノール 3重量部 メチルエチルケトン 3重量部 実施例1と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。

【0068】

比較例1 下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリメチルメタクリレート (ポリスチレン換算重量平均分子量：12万) 1.00重量部 1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル (ナガセケムテックエクス-212) 7.0重量部 シンエノキエタノールフルオレンジフクリレート (大阪ガス製BPEFA) 8.0重量部 2-メルカプトペンチアゾール(アルドリッチ製) 5重量部 2, 5-ジニトロペンシルトシレート 5重量部 2, 5-ビス-(4-ジエチルアミノペンジリチン)シクロペンタノン 1重量部 1-ブタノール 3.0重量部 メチルエチルケトン 3.0重量部

実施例1と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。表1に、用いたバインダー樹脂の材料物性および体積ホログラムの評価結果を示す。

【表1】

表1 バインダー樹脂の材料物性および体積ホログラムの評価結果

	バインダー樹脂				評価	
	樹脂	Tg (°C)	分子量*	Δn	回折効率 (%)	半値幅 (nm)
実施例1	ポリメチルメタクリレート	98	15,000	0.031	60	20
実施例2	ポリメチルメタクリレート	105	70,000	0.035	90	18
実施例3	ポリメチルメタクリレート	110	93,000	0.034	93	17
実施例4	ポリメチルメタクリレート	114	120,000	0.031	95	15
実施例5	ポリ酢酸ビニル	45	500,000	0.032	80	18
実施例6	ポリ酢酸ビニル	43	83,000	0.050	70	30
実施例7	ポリ酢酸ビニル	45	100,000	0.047	80	28
実施例8	ポリ酢酸ビニル	30	260,000	0.044	76	25
実施例9	ポリ酢酸ビニル	45	170,000	0.050	84	27
実施例10	ポリエチルアクリレート	~24	100,000	0.065	74	38
比較例1	ポリメチルメタクリレート	122	300,000	0.029	98	13.6

* ポリスチレン換算重量平均分子量

40

30

20

10

(72)発明者 大滝 浩 幸

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内
Fターム(参考) 2K008 AA04 DD13 FF17

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any

damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

About the charge of volume type hologram material, especially, refractive index modulation (delta n) is large and it is related with the photosensitive composition for volume type hologram record for obtaining the volume type hologram controlled by desired diffraction efficiency and half breadth, and the photosensitive medium for volume type hologram record.

[Background of the Invention]

[0002]

The volume type hologram can express an object by three dimensions, and since having high diffraction efficiency and wavelength selectivity and advanced production technology are required, it is broadly used as a design use, a security use, and an optical element use. This volume type hologram has high coherence nature (coherence), wavelength makes equal object light and reference beam interfere, and enters into volume type hologram writing materials, and it is produced by recording the three dimensional information about an object on the inside of material as an interference fringe.

[0003]

This interference fringe is recorded as refractive index modulation corresponding to the light-and-darkness portion of the interference light. It is mentioned, and to the light source (input light) of a specified wavelength, having the outstanding wavelength selectivity as one feature of a volume type hologram diffracts only the light of a specific angle thru/or wavelength, and it can be reproduced.

[0004]

In recent years, the trial which applies a volume type hologram to fields, such as an optical element and graphic arts, is made using the feature of such a volume type hologram. That is,

changing regenerated light into the light which has a specific profile is performed by controlling the center wavelength and half breadth of the reproduction diffracted light.

[0005]

As a method of controlling the wavelength and half breadth of regenerated light, a hologram layer is immersed in the solvent containing a photopolymerization nature compound, a plasticizer, etc., for example as indicated to JP,06-004015,A, and changing a hologram reproducing wave length is indicated (patent documents 1). Changing a hologram reproducing wave length and broadbanding it is indicated by pasting together to a hologram layer the resin layer which becomes the patent No. 2602345 gazette and the Patent Publication Heisei No. 506441 [09 to] gazette from a photopolymerization nature compound, a plasticizer, etc. (the patent documents 2 and patent documents 3).

[0006]

However, in the method of immersing a hologram layer in the solvent containing a photopolymerization nature compound, a plasticizer, etc., since it is the wet process which uses a solvent, wet-developing processing is complicated, and since a manufacturing cost is applied, it is unsuitable for mass production. In the method of on the other hand pasting together to a hologram layer the resin layer which consists of a photopolymerization nature compound, a plasticizer, etc., although produced by a dry method, since it is necessary to provide the color tuning layer aiming at wavelength control apart from a hologram recording layer, there is a problem from a viewpoint of a manufacturing process, material, etc.

[Patent documents 1] JP,06-4015,A

[Patent documents 2] The patent No. 2602345 gazette

[Patent documents 3] The Patent Publication Heisei No. 506441 [09 to] gazette

[Summary of invention]

[0007]

This invention persons acquired knowledge that the volume type hologram which has desired diffraction efficiency and half breadth is obtained by adjusting the glass transition temperature and the molecular weight of the resin used as a binder this time. This invention is based on this knowledge.

[0008]

That is, the purpose of this invention is the volume type hologram controlled by desired diffraction efficiency and half breadth, and there is in providing the photosensitive composition for volume type hologram record and the photosensitive medium for volume type hologram record which can obtain a volume type hologram with the large amount of refractive index modulation.

[0009]

The photosensitive composition for volume type hologram record of this invention is a

photosensitive composition for volume type hologram record containing binder resin, a photopolymerization nature compound, a photopolymerization initiator, and a sensitizer, The average molecular weights of said binder resin are 10,000-250,000, and glass transition temperature is not less than 80 **, The half breadth of the diffraction spectrum of a volume type hologram in which it is obtained when the photosensitive medium using this constituent is exposed and a volume type hologram is recorded is 20 nm or less, and the amount of refractive index modulation is 0.03 or more. As for the above-mentioned binder resin, it is preferred that it is acrylic resin.

[0010]

The photosensitive composition for volume type hologram record as another mode of this invention, it is a photosensitive composition for volume type hologram record containing binder resin, a photopolymerization nature compound, a photopolymerization initiator, and a sensitizer, and the average molecular weights of said binder resin are 300,000-1 million, and glass transition temperature is 60 ** or less. The half breadth of the diffraction spectrum of a volume type hologram in which it is obtained when the photosensitive medium using this constituent is exposed and a volume type hologram is recorded is 20 nm or less, and the amount of refractive index modulation is 0.03 or more.

As for the above-mentioned binder resin, it is preferred that it is vinyl acetate system resin.

[0011]

The photosensitive composition for volume type hologram record as another mode of this invention, it is a photosensitive composition for volume type hologram record containing binder resin, a photopolymerization nature compound, a photopolymerization initiator, and a sensitizer, and the average molecular weights of said binder resin are 10,000-260,000, and glass transition temperature is 60 ** or less.

The half breadth of the diffraction spectrum of a volume type hologram in which it is obtained when the photosensitive medium using this constituent is exposed and a volume type hologram is recorded is not less than 25 nm, and the amount of refractive index modulation is 0.03 or more.

As for the above-mentioned binder resin, it is preferred that it is vinyl acetate system resin.

[0012]

By using such a photosensitive composition, it is the volume type hologram controlled by desired diffraction efficiency and half breadth, and a volume type hologram with the large amount of refractive index modulation can be obtained.

[Detailed Description of the Invention]

[0013]

it explains in more detail about the photosensitive medium for volume type hologram record

using the photosensitive composition for volume type hologram record and this photosensitive composition of this invention.

[0014]

1. Photosensitive composition for volume type hologram record

The photosensitive composition for volume type hologram record provided by this invention consists of binder resin, a photopolymerization nature compound, a photopolymerization initiator, and a sensitizer to which sensitization of the sensitivity to the visible-laser-beams wavelength of said photopolymerization initiator is carried out.

When the molecular weight and glass transition point use the resin which has a predetermined range as this binder resin, the volume hologram which has desired diffraction efficiency and a diffraction spectrum of half breadth can be obtained.

[0015]

For example, the volume type hologram which has a high profile with small half breadth of a spectrum has useful diffraction efficiency as a recording material for optics. In the volume type hologram which, on the other hand, has a profile with large half breadth, a hologram image is bright and useful to graphic arts etc.

[0016]

Thus, the material physical properties of the binder resin to be used are controlled by this

invention.

Therefore, it finds out that the volume type hologram which has a desired diffraction-spectrum profile can be obtained.

[0017]

Hereafter, each ingredient which constitutes the photosensitive composition for volume type hologram record of this invention is explained.

[0018]

(1) Binder resin

As the first mode, average molecular weights are 10,000-250,000, and the binder resin which constitutes the photosensitive composition for volume type hologram record of this invention is not less than 80 ** in glass transition temperature. As a desirable mode, average molecular weights are 10,000-110,000, and glass transition temperature is not less than 80 **. As binder resin which has such the characteristic, acrylic resin is preferred and poly(meta) acrylic ester or its partial hydrolysate is used especially suitably.

[0019]

Average molecular weights are 300,000-1 million, and binder resin as the 2nd mode of this invention is 60 ** or less in glass transition temperature. As binder resin which has such the

characteristic, vinyl acetate system resin is preferred and polyvinyl acetate or its hydrolyzate is used especially suitably.

[0020]

In the volume type hologram using the photosensitive composition for volume type hologram record containing the binder resin which has the above physical properties, The half breadth of a diffraction spectrum is 20 nm or less, and the amount of refractive index modulation is 0.03 or more, and it can apply to an optical application as a hologram with high diffraction efficiency. That is, since diffraction efficiency excels [half breadth] in wavelength selectivity small highly, the light of a specified wavelength can be efficiently diffracted to a specific direction, and it is suitable for the application to a diffraction optical element, a wavelength selection filter, etc.

[0021]

As the third mode of this invention, the average molecular weights of binder resin are 10,000-260,000, and glass transition temperature is 60 ° or less. As a desirable mode, average molecular weights are 10,000-250,000, and glass transition temperature is not less than 60 °. As binder resin which has such the characteristic, vinyl acetate system resin is preferred and polyvinyl acetate or its hydrolyzate is used especially suitably.

[0022]

In the volume type hologram using the photosensitive composition for volume type hologram record containing the binder resin which has the above material physical properties, The half breadth of a diffraction spectrum is not less than 25 nm, and the amount of refractive index modulation is 0.03 or more, and it can use conveniently for the field as which luminositites, such as graphic arts, are required. That is, since the light of wavelength with it can be used effectively and a picture becomes bright, visibility is suitable for POP, premium goods, etc. to the application to the field demanded more highly. [large and half breadth and] [wide range]

[0023]

An "average molecular weight" [which is used for this invention] The becoming term is the value which meant weight average molecular weight, measured by gel filtration technique (GPC), and carried out polystyrene conversion. Generally, although glass transition temperature can be measured with dynamic viscoelasticity measurement, differential thermal analysis, or a publicly known technique, in this invention, it makes temperature to which the loss tangent in dynamic viscoelasticity measurement takes the maximum the glass transition temperature of the resin concerned. The amount of refractive index modulation (deltan is said hereafter) is computed from the following theoretical formula (it indicates to Bell Syst. Tech. J., 48, and 2909 (1969)) of Kogelnik.

$$\text{Eta}=\tanh^2(\text{pi}(\text{deltan})\text{d}/\text{lambda}\text{costheta}_0)$$

(Here, as for diffraction efficiency and d, a record laser wavelength and theta₀ of sensitized

material thickness and lambda are [eta] the degrees of incidence angle to the inside of the sensitized material or recording laser light.)

In this invention, it cannot be overemphasized that not ** limited to the above-mentioned binder resin but resin possessing a predetermined property value can be used. Specifically Polyvinyl alcohol or its partial acetalization thing, Triacetyl cellulose, polyisoprene, polybutadiene, polychloroprene, Silicone rubber, polystyrene, a polyvinyl butyral, polychloroprene, Polyvinyl chloride, polyarylate, chlorinated polyethylene, chlorinated polypropylene, Poly-N-vinylcarbazole or its derivative, Poly N-vinyl pyrrolidone, or its derivative, The copolymer or its half ester of polyarylate, styrene, and a maleic anhydride, Acrylic acid, acrylic ester, methacrylic acid, methacrylic acid ester, Those mixtures, such as a copolymer which uses at least one of the copolymerizable monomer groups, such as acrylamide, acrylic nitril, ethylene, propylene, VCM/PVC, and vinyl acetate, as a polymerization component, are used. The monomer containing the hardenability functional group in which heat curing or photo-curing is possible can be used as a copolymer component. Thus, by using a hardenability monomer, film strength improves and heat resistance and mechanical strength improve.

[0024]

Oligomer type hardening resin can also be used as binder resin, For example, various phenolic compounds, such as bisphenol A, the bisphenol S, novolac, o-cresolnovolak, and p-alkylphenol novolac, the epoxy compound generated by the condensation reaction with epichlorohydrin, etc. are mentioned.

[0025]

Organic-inorganic matter hybrid resin using a sol gel reaction can also be used as binder resin. As that of organic - inorganic matter hybrid polymer, the copolymer of the organic metallic compound and vinyl monomer which are expressed with a following general formula (1) and which have a polymerization nature group is mentioned, for example.



(Here, M is metal, such as Si, Ti, Zr, Zn, In, Sn, aluminum, or Se, R is a vinyl group of the carbon numbers 1-10, or (meta) an acrylyl group, R' is an alkyl group of the carbon numbers 1-10, and m+n expresses the valence of the metal M.)

As an organic metallic compound in the case of using Si as metal, For example, vinyltriethoxysilane, vinyltrimetoxysilane, BINIRUTORI butoxysilane, Although a vinyl triaryloxy silane, a vinyltetraethoxysilane, a vinyl tetramethoxy silane,

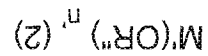
acryloxypropyltrimethoxysilane, methacryloxy propyl trimethoxysilane, etc. are mentioned, it is not limited to these.

[0026]

Although acrylic acid, acrylic ester, methacrylic acid, and methacrylic acid ester are mentioned as a vinyl monomer, for example, it is not limited to these.

[0027]

In order to enlarge refractive index difference of binder resin and a photopolymerization nature compound, the organic metallic compound expressed with a following general formula (2) can also be added in a constituent.



(Here, M' is metal, such as Ti, Zr, Zn, In, Sn, aluminum, or Se, R" is an alkyl group of the carbon numbers 1-10, and n' expresses the valence of metal M'.)

putting under existence of water thru/or an acid catalyst, if the above-mentioned organic metallic compound is added -- sol -- by a --*** reaction, since above-mentioned binder resin and network structure are formed, it not only raises the refractive index of binder resin, but it can also raise the toughness of a film when it is considered as a hologram recording medium, and heat resistance. In order to raise refractive index difference with a photopolymerization nature compound, it is preferred to use the organic metallic compound combination which has metal with a refractive index high as much as possible (M').

[0028]

(2) Photopolymerization nature compound

As a photopolymerization nature compound which constitutes the photosensitive composition for volume type hologram record of this invention, an optical radical polymerization nature compound, an optical cationic polymerization nature compound, or an optical NI quantification nature compound is mentioned. As content of these photopolymerization nature compound, it is ten to 200 weight section preferably ten to 1000 weight section to binder resin 100 weight section.

[0029]

The compound which has an ethylenic unsaturated double bond in which at least one addition condensation is possible as an optical radical polymerization nature compound is mentioned, For example, unsaturated carboxylic acid and its salt, ester of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic polyalcohol compound, and the amide bond thing of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic polyamine compound are mentioned. The monomer of ester of an aliphatic polyalcohol compound and unsaturated carboxylic acid is mentioned as an example. As acrylic ester, ethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, 1,3-butanediol diacrylate, tetramethylene glycol diacrylate, Propylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, TORIMECH roll pro panty (acryloyloxypropyl) ether, Trimethylol triacrylate, hexanediol diacrylate, 1,4-cyclohexanediol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, pentaerythritol diacrylate -- and, [pentaerythritol doria] Pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol diacrylate, Dipentaerythritol triacrylate, dipentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate -- and, [sorbitol doria] Sorbitol tetraacrylate, sorbitol pentaacrylate, sorbitol hexa acrylate, Tori (acryloyloxyethyl) isocyanurate, polyester-

acrylates oligomer, 2-phenoxy ethyl acrylate, 2-phenoxy ethyl acrylate, Phenol ethoxy rate phenylethyl acrylate, The ether (2-acrylic oxyethyl) of bisphenol A, the ethoxylated bisphenol A diacrylate, 2-(1-naphthyl)oxy ethyl acrylate, o-biphenyl acrylate, o-biphenyl acrylate, A (4-acryloxy diethoxyphenyl)fluorene, A 9,9-bis(4-acryloxy TORIETOKISHI phenyl)fluorene, A 9,9-bis(4-acryloxy dipropoxyphenyl)fluorene, A 9,9-bis(4-acryloxy ethoxy-3-methylphenyl)fluorene, a 9,9-bis(4-acryloxy ethoxy-3-ethylphenyl)fluorene, a 9,9-bis(4-acryloxy ethoxy-3,5-dimethyl)fluorene, etc. are illustrated.

[0030]

The sulfur content acrylic compound currently indicated by JP,61-72748,A can also be used, For example, 4,4'-bis(beta-acryloyloxyethyl thio)diphenylsulfone, 4,4'-bis(beta-acryloyloxyethyl thio)diphenyl ketone, Although 4,4'-bis(beta-acryloyloxyethyl thio)-3,3',5,5'-tetrabromo diphenyl ketone and 2,4-bis(beta-acryloyloxyethyl thio)diphenyl ketone are mentioned, it is not limited to these.

[0031]

As methacrylic acid ester, the compound in which "acrylate" turns into "methacrylate" among the above-mentioned acrylic ester compound names, "acryloxy" turns into "meta-

KURIROKISHI", and "acryloyl" turns into "methacryloyl one" is illustrated as an example.

[0032]

As an optical cationic polymerization nature compound, the cyclic ether, thioether, and vinyl ether which are represented by an epoxy ring and the oxetane ring are mentioned. An epoxy ring content compound is mentioned as an example. Polyalkylene glycol diglycidyl ether, bisphenol A diglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether and a jig -- a lycee -- roll triglycidyl ether, Although diglycidyl hexahydro phthalate, trimethylolpropane diglycidyl ether, allyl glycidyl ether, phenyl glycidyl ether, cyclohexane oxide, etc. are illustrated, it is not limited to these.

[0033]

The compound which embellished the metal particle surface with the reactant group can also be used, for example, Ti with a refractive index high as metal particles, Zr, Zn, In, Sn, etc. are illustrated. As a gestalt of photopolymerization, the above-mentioned radical polymerization and cationic polymerization are mentioned. It can introduce by the ethylenic unsaturated double bond in which at least one addition condensation is possible being mentioned as a functional group in which an optical radical polymerization is possible, for example, processing a surface of metal by an ethylenic unsaturated double bond content silane coupling agent etc. As an ethylenic unsaturated double bond content silane coupling agent, although the above-mentioned vinylsilane, an acryloyl (meta) silane, etc. can be used, it is not limited to these.

[0034]

It can introduce by the cyclic ether, thioether, and vinyl ether which are represented by an

epoxy ring and the oxetane ring being mentioned as a functional group in which optical cationic polymerization is possible, for example, processing a surface of metal by an epoxy ring content silane coupling agent. As an epoxy ring content silane coupling agent, although beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, gamma-glycidyloxypropyltrimetoxysilane, etc. are illustrated, it is not limited to these.

[0035]

(3) Photopolymerization initiator

As a polymerization initiator which constitutes the photosensitive composition for volume type hologram record of this invention, an optical radical polymerization initiator thru/or an optical cationic initiator can be used. The content of these photopolymerization initiators is five to 15 weight section preferably 0.1 to 20 weight section to binder resin in 100 weight section.

[0036]

As an optical radical polymerization initiator, an imidazole derivative, a screw imidazole derivative, N-aryl glycine derivative, an organic azide compound, titanocene, an aluminate complex, Organic peroxide, N-alkoxy pyridinium salt, a thioxan ton derivative, etc. are mentioned, and also specifically, 1,3- β -(t-butylidioxycarbonyl) benzophenone, 3,3',4,4'-tetrakis(Bis(2,4,5-triphenyl)imidazole, 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one (trade name IRGACURE 651, made in Tiba Specialty Chemicals), 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone (trade name IRGACURE 184, made in Tiba Specialty Chemicals), 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)-Butanone-1 (trade name IRGACURE 369, made in Tiba Specialty Chemicals), Although bis(eta-5-2,4-cyclopentadiene 1-yl)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pyrral 1-yl))-phenyl)titanium (trade name IRGACURE 784, made in Tiba Specialty Chemicals) etc. are mentioned, it is not limited to these.

[0037]

As an optical cationic initiator, sulfonic ester, imide sulfonate, Dialkyl 4-hydroxysulfonium salt, aryl sulfone acid-p-nitrobenzyl ester, Although a silanol aluminum complex, iron (eta(eta-6-benzene)5-cyclopentadienyl) (II), etc. are illustrated and also benzoin tosylate, 2,5-dinitrobenzyl tosylate, N-TOSHIUTARU acid imide, etc. are specifically mentioned, it is not limited to these.

[0038]

As what is used also as an optical cationic initiator also as an optical radical polymerization initiator, Aromatic iodonium salt, aromatic sulfonium salt, aromatic diazonium salt, aromatic phosphonium salt, a triazine compound, an iron arene complex, etc. are illustrated, and also specifically, Diphenyliodonium, ditolyl iodonium, bis(p-tert-butylphenyl)iodonium, Chloride of iodonium, such as bis(p-chlorophenyl)iodonium, Iodonium salt, such as bromide, Howe fluoride salt, a hexafluorophosphate salt, and a hexafluoroantimonate salt, Triphenylsulfonium, 4-tert-

butyl triphenylsulfonium, Chloride of sulfonium, such as tris (4-methylphenyl) sulfonium, Sulfonium salt, such as bromide, Howe fluoride salt, a hexafluorophosphate salt, and a hexafluoroantimonate salt, 2,4,6-tris (trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-phenyl-4,6-bis (trichloromethyl)-1,3,5-triazine, Although 2, such as 2-methyl-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 4, 6-substitution-1, 3, and 5-triazine compound is mentioned, it is not limited to these.

[0039]

As for a photopolymerization initiator, it is preferred that decomposition treatment is carried out after hologram recording from a viewpoint of stabilization of the recorded hologram.

[0040]

(4) Sensitizer

The sensitizer which constitutes the photosensitive composition for volume type hologram record of this invention bears the role to which sensitization of the sensitivity to the recording light of the above-mentioned photopolymerization initiator is carried out. Specifically Thio

pyrylium salt dye, merocyanine coloring matter, quinoxaline dye, Styrylquinoxaline dye, ketocoumarin dye, thioxanthene dye, a xanthene dye, oxonol dye, cyanine dye, rhodamine dye, pyrylium salt dye, cyclopentanone system coloring matter, cyclohexanone series coloring matter, etc. are illustrated. As an example of cyanine and merocyanine system coloring matter, 3,3'-dicarboxyethyl-2,2'-thiocyaninebromide, 1'-carboxyethyl 2,2'-kino

cyaninebromide, 1,3'-diethyl-2,2'-kino thia cyanineiodide, 3-ethyl-5-[(3-ethyl-2(3H)-benzothia ZORIRIDEN) ethylidene]-2-thioxo 4-oxazolidine, etc. are mentioned, As an example of a coumarin and ketocoumarin dye, A 3-(2'-benzimidazole)-7-diethylamino coumarin, Although a 3,3'-carbonyl screw (7-diethylamino coumarin), a 3,3'-carbonyl bisque marine **3,3'-carbonyl screw (5,7-dimethoxycoumarin), a 3,3'-carbonyl screw (7-acetoxycoumarin), etc. are

mentioned, it is not limited to these.

[0041]

As for a visible photosensitizer, when high transparency like an optical element is required, what becomes colorlessness by decomposition etc. is preferred at the time of the post process after hologram recording, heating, or UV irradiation.

[0042]

The content of this sensitizer is 0.01 to 3 weight section preferably 0.01 to 10 weight section to binder resin 100 weight section.

[0043]

It is made to dissolve in a solvent and these photosensitive compositions for volume type hologram record are used as coating liquid. As a solvent, acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, Cyclohexanone, benzene, toluene, xylene, chlorobenzene, A tetrahydrofuran, methyl cellosolve, ethylcellosolve, methylcellosolve acetate, Although **, such as ethylcellosolve acetate, 1,4-dioxane, 1,2-dichloroethane, dichloromethane,

chloroform, methanol, ethanol, and isopropanol, are mentioned, it is not limited to these.

[0044]

2. Photosensitive medium for volume type hologram record

Next, the photosensitive medium for volume type hologram record using the above-mentioned constituent for volume type hologram record is explained.

[0045]

The photosensitive medium for volume type hologram record in this invention provides the photosensitive layer which consists of the above-mentioned constituent on a transparent base material.

The volume hologram characteristic after exposure changes with character of the binder resin which constitutes the constituent.

[0046]

Namely, the case where average molecular weights are 10,000-250,000, and glass transition temperature uses a not less than 80 °C acrylic resin as binder resin, and an average molecular weight by 300,000-1 million. And when glass transition temperature uses vinyl acetate system resin 60 °C or less, the half breadth of a diffraction spectrum is 20 nm or less, and the amount of refractive index modulation of the hologram after volume hologram record is 0.03 or more.

On the other hand, when average molecular weights are 10,000-260,000 and glass transition temperature uses vinyl acetate system resin 60 °C or less as binder resin, the half breadth of a diffraction spectrum is not less than 25 nm, and the amount of refractive index modulation is 0.03 or more.

[0047]

The photosensitive medium for volume type hologram record applies on a substrate the coating liquid which consists of the above-mentioned constituent using a spin coater, a photogravure coating machine, a comma coating machine, or a bar coating machine, and it dries and it is obtained by forming a photosensitive layer.

[0048]

As a substrate used for the photosensitive medium for volume type hologram record, What is necessary is just transparency resin etc. which it has, and A polyethylene film, a polypropylene film, A polyfluoroethylene system film, a polyvinylidene fluoride film, a polyvinylchloride film, A polyvinylidene chloride film, an ethylene-vinyl alcohol film, A polyvinyl alcohol film, a polymethylmethacrylate film, A polyether sulfon film, a polyether ether ketone film, Resin, such as polyester film, such as a polyamide film, a tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymerization film, and a polyethylene terephthalate film, and a polyimide film, is

[0049]

mentioned.

As thickness of this substrate, 2-200 micrometers is 10-50 micrometers preferably. As for especially the coverage of the above-mentioned constituent, it is preferred that 1-100 micrometers of thickness of this coating film after spreading desiccation are set to 10-40 micrometers. When the coating film after desiccation has adhesiveness, this film can be laminated on a spreading side using the film illustrated as the above-mentioned substrate as a protective film. In this case, releasing treatment may be carried out so that it may be easy to remove the contact surface of a laminate film and a spreading side afterwards.

[0050]

3. Record method of volume hologram

In record of a hologram, they are visible laser beams (458 nm), for example, an Ar ion laser. It is recordable on the photosensitive medium for volume type hologram record using laser beams, such as 488 nm, 514.5 nm, krypton ion laser (647.1 nm), helium neon ion laser (633 nm), and an YAG laser (532 nm).

[0051]

As a method of recording a volume type hologram on the photosensitive medium for volume type hologram record, which method of being known from the former may be used.

[0052]

For example, the original edition is stuck in the hologram recording material layer of the photosensitive medium for volume type hologram record, and a volume type hologram is recorded by performing interference exposure using ionizing radiation like visible light or ultraviolet radiation, or an electron beam from the transparent substrate film side.

[0053]

Full exposure, heating, etc. by ultraviolet rays can be suitably processed after interference exposure for promotion of refractive index modulation, and a polymerization reaction conclusion.

[0054]

Thus, in the obtained volume type hologram, a diffraction spectrum can be obtained by measuring a transmissivity spectrum using publicly known art. "Half breadth" [in this invention] The becoming term means the spectral band width in the value of $(T_b - T_p) / 2$ at the time of making transmissivity of T_b and a peak value into T_p for the transmissivity of the baseline of this diffraction spectrum in the wavelength which shows a diffraction peak.

[Work example 1]

[0055]

Example 1

The photosensitive composition solution for volume type hologram record was adjusted using the material shown below.

[0056]

Polymethylmethacrylate
 (Polystyrene equivalent-weight average molecular weight: 15,000) 100 weight sections
 1, 6-hexanediol diglycidyl ether
 (Nagase Chemtex EX-212) 70 weight sections
 Diphenoxethanol fluorene diacrylate
 (Osaka Gas BPFFA) 80 weight sections
 Diaryliodonium salt (product made from low DIA, PI2074) 5 weight section
 2,5-bis-(4-diethylamino benzylidene) cyclopentanone 1 weight section
 1-butanol 30 weight section
 Methyl-ethyl-ketone 30 weight section

The bar coating machine was used on a 38-micrometer polyethylene terephthalate (PET) film (Toray Industries lumier T-60), the adjusted above-mentioned solution was applied so that it might become 10 micrometers of dry membrane thickness, and the photosensitive medium for volume type hologram record was produced.
 The photosensitive layer side was laminated to the mirror, a 532-nm laser beam was 60-mJ/cm²-entered from the PET side, and the volume type hologram was recorded. [0057]

Subsequently, the photosensitive layer was fixed by heating and ultraviolet-rays complete exposure, and the volume type hologram was obtained.
 About the obtained volume hologram, transmissometry of the spectrophotometer (Shimadzu UVP-C-3100) was performed and calculation of the amount of refractive index modulation (delta n), diffraction efficiency, and half breadth was performed. [0058]

The diffraction efficiency eta makes transmissivity of T_p and a baseline T_b for the peak transmittance of the obtained transmission spectrum, and is a following formula,

$$\eta = (T_p - T_b) / T_p$$
 It is alike, and computes more and half breadth (T_{1/2}) is a following formula about the peak value (T_p) of transmissivity, and one half of the values of the difference of baseline transmissivity (T_p),

$$T_{1/2} = (T_p - T_b) / 2$$
 It was alike, and computed more and transmission-spectrum (transmitted wave length) width at the time of T_{1/2} was made into half breadth. delta n was computed with the above-mentioned Kogelnik theoretical formula using the value of the diffraction efficiency and half breadth which were obtained. [0059]

Example 2

The photosensitive composition solution for volume type hologram record was adjusted using the material shown below.

Polymethacrylate

(Polystyrene equivalent-weight average molecular weight: 70,000) 100 weight sections

1, 6-hexanediol diglycidyl ether

(Nagase Chemtex EX-212) 70 weight sections

Diphenoxyethanol fluorene diacrylate

(Osaka Gas BPFFA) 80 weight sections

Diaryliodonium salt (product made from low DIA, PI2074) 5 weight section

2,5-bis-(4-diethylamino benzylidene) cyclopentanone 1 weight section

1-butanol 30 weight section

Methyl-ethyl-ketone 30 weight section

Like Example 1, volume type hologram production was carried out and measurement about various physical properties was performed.

[0060]

Example 3

The photosensitive composition solution for volume type hologram record was adjusted using the material shown below.

Polymethacrylate

(Polystyrene equivalent-weight average molecular weight: 93,000) 100 weight sections

1, 6-hexanediol diglycidyl ether

(Nagase Chemtex EX-212) 70 weight sections

Diphenoxyethanol fluorene diacrylate

(Osaka Gas BPFFA) 80 weight sections

Diaryliodonium salt (product made from low DIA, PI2074) 5 weight section

2,5-bis-(4-diethylamino benzylidene) cyclopentanone 1 weight section

1-butanol 30 weight section

Methyl-ethyl-ketone 30 weight section

Like Example 1, volume type hologram production was carried out and measurement about various physical properties was performed.

[0061]

Example 4

The photosensitive composition solution for volume type hologram record was adjusted using the material shown below.

Polymethacrylate

(Polystyrene equivalent-weight average molecular weight: 120,000) 100 weight sections

1, 6-hexanediol diglycidyl ether
(Nagase Chemtex EX-212) 70 weight sections
Diphenoxyethanol fluorene diacrylate
(Osaka Gas BPFFA) 80 weight sections
Diaryliodonium salt (product made from low DIA, PI2074) 5 weight section
2,5-bis-(4-diethylamino benzylidene) cyclopentanone 1 weight section
1-butanol 30 weight section
Methyl-ethyl-ketone 30 weight section
Like Example 1, volume type hologram production was carried out and measurement about various physical properties was performed.

[0062]

Example 5

The photosensitive composition solution for volume type hologram record was adjusted using the material shown below.

Polyvinyl acetate
(Polystyrene equivalent-weight average molecular weight: 500,000) 100 weight sections

1, 6-hexanediol diglycidyl ether

(Nagase Chemtex EX-212) 70 weight sections

Diphenoxyethanol fluorene diacrylate

(Osaka Gas BPFFA) 80 weight sections

Diaryliodonium salt (product made from low DIA, PI2074) 5 weight section

2,5-bis-(4-diethylamino benzylidene) cyclopentanone 1 weight section

1-butanol 30 weight section

Methyl-ethyl-ketone 30 weight section

Like Example 1, volume type hologram production was carried out and measurement about various physical properties was performed.

[0063]

Example 6

The photosensitive composition solution for volume type hologram record was adjusted using the material shown below.

Polyvinyl acetate

(Polystyrene equivalent-weight average molecular weight: 83,000) 100 weight sections

1, 6-hexanediol diglycidyl ether

(Nagase Chemtex EX-212) 70 weight sections

Diphenoxyethanol fluorene diacrylate

(Osaka Gas BPFFA) 80 weight sections

Diaryliodonium salt (product made from low DIA, PI2074) 5 weight section

2,5-bis-(4-diethylamino benzylidene) cyclopentanone 1 weight section
1-butanol 30 weight section
Methyl-ethyl-ketone 30 weight section
Like Example 1, volume type hologram production was carried out and measurement about various physical properties was performed.

[0064]

Example 7

The photosensitive composition solution for volume type hologram record was adjusted using the material shown below.

Polyvinyl acetate
(Polystyrene equivalent-weight average molecular weight: 100,000) 100 weight sections
1, 6-hexanediol diglycidyl ether

(Nagase Chemtex EX-212) 70 weight sections

Diphenoxethanol fluorene diacrylate

(Osaka Gas BPFFA) 80 weight sections

Diaryliodonium salt (product made from low DIA, PI2074) 5 weight section

2,5-bis-(4-diethylamino benzylidene) cyclopentanone 1 weight section

1-butanol 30 weight section

Methyl-ethyl-ketone 30 weight section

Like Example 1, volume type hologram production was carried out and measurement about various physical properties was performed.

[0065]

Example 8

The photosensitive composition solution for volume type hologram record was adjusted using the material shown below.

Polyvinyl acetate

(Polystyrene equivalent-weight average molecular weight: 260,000) 100 weight sections

1, 6-hexanediol diglycidyl ether

(Nagase Chemtex EX-212) 70 weight sections

Diphenoxethanol fluorene diacrylate

(Osaka Gas BPFFA) 80 weight sections

Diaryliodonium salt (product made from low DIA, PI2074) 5 weight section

2,5-bis-(4-diethylamino benzylidene) cyclopentanone 1 weight section

1-butanol 30 weight section

Methyl-ethyl-ketone 30 weight section

Like Example 1, volume type hologram production was carried out and measurement about various physical properties was performed.

[0066]

Example 9

The photosensitive composition solution for volume type hologram record was adjusted using the material shown below.

Polyvinyl acetate

(Polystyrene equivalent-weight average molecular weight: 170,000) 100 weight sections

1, 6-hexanediol diglycidyl ether

(Nagase Chemtex EX-212) 70 weight sections

Diphenoxyethanol fluorene diacrylate

(Osaka Gas BPFFA) 80 weight sections

Diaryliodonium salt (product made from low DIA, PI2074) 5 weight section

2,5-bis-(4-diethylamino benzylidene) cyclopentanone 1 weight section

1-butanol 30 weight section

Methyl-ethyl-ketone 30 weight section

Like Example 1, volume type hologram production was carried out and measurement about

various physical properties was performed.

[0067]

Example 10

The photosensitive composition solution for volume type hologram record was adjusted using the material shown below.

Polyethylacrylate

(Polystyrene equivalent-weight average molecular weight: 100,000) 100 weight sections

1, 6-hexanediol diglycidyl ether

(Nagase Chemtex EX-212) 70 weight sections

Diphenoxyethanol fluorene diacrylate

(Osaka Gas BPFFA) 80 weight sections

Diaryliodonium salt (product made from low DIA, PI2074) 5 weight section

2,5-bis-(4-diethylamino benzylidene) cyclopentanone 1 weight section

1-butanol 30 weight section

Methyl-ethyl-ketone 30 weight section

Like Example 1, volume type hologram production was carried out and measurement about

various physical properties was performed.

[0068]

Comparative example 1

The photosensitive composition solution for volume type hologram record was adjusted using the material shown below.

Polymethylmethacrylate

(Polystyrene equivalent-weight average molecular weight: 120,000) 100 weight sections 1, 6-hexanediol diglycidyl ether (Nagase Chemtex EX-212) 70 weight sections Diphenoxylethanol fluorene diacrylate (Osaka Gas BPFA) 80 weight sections 2-mercaptobenzothiazole (made by Aldrich) 5 weight section 2,5-dinitrobenzyl tosylate 5 weight section 2,5-bis-(4-diethylamino benzylidene) cyclopentanone 1 weight section 1-butanol 30 weight section Methyl-ethyl-ketone 30 weight section Like Example 1, volume type hologram production was carried out and measurement about various physical properties was performed. The material physical properties of the used binder resin and the evaluation result of a volume hologram are shown in Table 1.

[Table 1]

表 1 バインダー樹脂の材料物性および体積ホログラムの評価結果

	バインダー樹脂		Δn	回折効率 (%)	半値幅 (nm)
	樹脂	T _g (°C)			
実施例 1	ポリメチルメタクリレート	98	15,000	0.031	60
実施例 2	ポリメチルメタクリレート	105	70,000	0.035	90
実施例 3	ポリメチルメタクリレート	110	93,000	0.034	93
実施例 4	ポリメチルメタクリレート	114	120,000	0.031	95
実施例 5	ポリ酢酸ビニル	45	500,000	0.032	80
実施例 6	ポリ酢酸ビニル	43	83,000	0.050	70
実施例 7	ポリ酢酸ビニル	45	100,000	0.047	80
実施例 8	ポリ酢酸ビニル	30	260,000	0.044	76
実施例 9	ポリ酢酸ビニル	45	170,000	0.050	84
実施例 10	ポリエチルアクリレート	—24	100,000	0.065	74
比較例 1	ポリメチルメタクリレート	122	300,000	0.029	98

* ポリスチレン換算重量平均分子量

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-272284

(43)Date of publication of application : 18.10.1996

(51)Int.Cl.

G03H 1/02
G03F 7/004
G03F 7/028

(21)Application number : 07-075283
(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD
(22)Date of filing : 31.03.1995
(72)Inventor : YASUIKE MADOKA
KANO YOSHINORI

(54) PHOTSENSITIVE MATERIAL FOR HOLOGRAM, RECORDING MEDIUM FOR HOLOGRAM AND PRODUCTION OF HOLOGRAM USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a photosensitive material for a hologram having excellent chemical stability, environmental resistance, high sensitivity, high refraction efficiency and high resolution, and to provide a recording medium for a hologram and a producing method of a hologram using this material.

CONSTITUTION: This photosensitive material for a hologram consists of a high mol.wt. polymer having fluorine atoms, a compd. having polymerizable functional groups, and a photopolym. initiator which is activated by exposure to radiation having a chemical effect, and a solvent which does not dissolve the high mol.wt. polymer containing fluorine atoms but dissolves the compd. having polymerizable functional groups. The high mol.wt. polymer material having fluorine atoms is dispersed in a granular state in a soln. This photosensitive material for a hologram is applied on a base body to obtain a hologram recording medium. The obtd. recording medium is exposed by interference of laser beam and exposed to active rays or heated to obtain a hologram having ≥ 0.005 refractive index modulation degree.

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号

特開平8-272284

(43) 公開日 平成8年(1996)10月18日

(51) Int.Cl.⁷ G 03 H 1/02 G 03 F 7/004 7/028
識別記号 片内整理番号 P 1
技術表示箇所 G 03 H 1/02 G 03 F 7/004 5 2 1 7/028

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平7-75283 平成7年(1996)3月31日
(71) 出願人 000222118 東洋イソキ製造株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番13号
(72) 発明者 安池 円
東洋イソキ製造株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番13号
(72) 発明者 鹿野 美紀
東洋イソキ製造株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋イ
ソキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 ホログラム用感光材料、ホログラム用記録媒体およびそれを用いたホログラムの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 化学的安定性や耐環境特性に優れ、高感度、高回折効率および高解像度な特性を有するホログラム用感光材料およびホログラム用記録媒体ならびにそれを用いたホログラムの製造方法を提供することを目的とする。
【構成】 フッ素原子を有する高分子重合体、重合可能な官能基を有する化合物、および化学作用放射線の露光により活性化する光重合開始剤系、およびフッ素原子を含む有する高分子重合体を溶解しないか、少なくとも重合可能な官能基を有する化合物を溶解する溶剤となり、フッ素原子を有する高分子重合体が溶液中に粒子状に分散したホログラム用感光材料であって、該ホログラム用感光材料を基板上に塗布して形成されたホログラム用記録媒体にレーザー光による干渉露光した後、活性線による暴露または加熱を施すことで0.005以上の屈折率変動度を有するホログラムを製造する。

高感度で、化学的安定性や耐環境特性に優れ、且つ解像度、回折効率および透明性に優れたホログラム用感光材料、ホログラム記録媒体と、それを用いたホログラムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ホログラムは三次元立体像の記録、再生が可能なことから、その優れた意匠性、装飾性効果を活かして、書籍、雑誌等の表紙、POPなどのディスプレイ、ギョットなどに利用されている。また、サミツクロン単位での緻密な情報記録が可能であることから、有線証券、クレジットカード、アパレルなどの偽造防止用のマークなどにも応用されている。特に体積位相型ホログラムは、ホログラム記録媒体中に屈折率の異なる空間的な干渉縞を形成することによって、形成されたホログラムを透過する光を変調することが可能となるため、ディスプレイ用途の他に、POS用スキヤナおよびバックアップディスプレイ(HUD)に代表されるホログラム光字素子(HOE)への応用が期待されている。

【0003】このような産業上における体積位相型ホログラムへの要望から、フォトポリマーを利用した体積位相型ホログラム記録材料の提案がこれまでになされている。例えば、フォトポリマーを用いたホログラムの製造方法として、フォトポリマーからなるホログラム記録媒体を輻射線の干渉パターンに露光した後、現像液による現像処理を施す方法が提案されている。例えば特公昭62-22152号においては、担体となるべき重合体に、2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能単量体および光重合開始剤とを組み合わせた感光材を、輻射線の干渉パターンに露出する第1の工程、該感光材を第1の溶剤で処理し該感光材を乾燥せしめる第2の工程、乾燥作用の乏しい第2の溶剤で処理し該感光材を収縮せしめる第3の工程とを具備してなることを特徴とする、フォトポリマーを使ったホログラムの製造方法が開示されている。当該公知技術に従えば、回折効率、解像度及び耐環境特性などの点において優れたホログラムを製造することができるとは、感度特性および感度波長領域特性に劣る。あるいはホログラムの製造において湿式処理工程を採用しているなどの製造上の煩雑性、また、溶液浸漬操作時に生じる空疎やひび割れに起因する現像むらや白化による透明性の低下などの問題が生じるなどの欠点を有している。

【0004】一方、ホログラムの製造工程において複雑なあるいは煩雑な湿式処理工程を必要としない、唯一の処理工程として干渉露光のみでホログラムを製造することが可能なフォトポリマーを使ったホログラム記録材料およびその製造法が開示されている。例えば、米国特許3,658,526においては、脂肪族系高分子バインターと脂肪族系アクリルモノマーおよび光重合開始剤が混

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素原子を含有する高分子重合体

(A)、重合可能な官能基を有する化合物(B)および

化学作用放射線の露光により活性化し光重合開始剤系

(C)およびフッ素原子を含有する高分子重合体(A)

を溶解しないか少なくとも重合可能な官能基を有する化

合物(B)を溶解する溶剤(D)からなり、フッ素原子

を含有する高分子重合体(A)が重合可能な官能基を有

する化合物(B)を溶解した溶剤(D)の溶液中に粒子

10 状に分散してなることを特徴とするホログラム用感光材

料。

【請求項2】 重合可能な官能基を有する化合物(B)

が、重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物であ

る請求項1記載のホログラム用感光材料。

【請求項3】 重合可能なエチレン性不飽和基を有する

化合物が、非ハロゲン系脂肪族系化合物である請求項2

記載のホログラム用感光材料。

【請求項4】 重合可能なエチレン性不飽和基を有する

化合物が、分子内に芳香族環またはハロゲン原子を有す

る化合物である請求項2記載のホログラム用感光材料。

20 【請求項5】 重合可能なエチレン性不飽和基を有する

化合物が、分子内に硫黄原子を含有する化合物である請

求項2ないし4記載のホログラム用感光材料。

【請求項6】 重合可能な官能基を有する化合物(B)

が、重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物およ

び重合可能なオキシソノ環を有する化合物の混合物であ

る請求項1記載のホログラム用感光材料。

【請求項7】 重合可能なエチレン性不飽和基を有する

化合物が分子内に芳香族環またはハロゲン原子を有する

化合物であり、重合可能なオキシソノ環を有する化合物

30 が非ハロゲン系脂肪族系化合物である請求項6記載のホ

ログラム用感光材料。

【請求項8】 重合可能なエチレン性不飽和基を有する

化合物が非ハロゲン系脂肪族系化合物であり、重合可能

なオキシソノ環を有する化合物が分子内に芳香族環また

はハロゲン原子を有する化合物である請求項6記載のホ

ログラム用感光材料。

【請求項9】 請求項1ないし8記載のホログラム用感

光材料に、さらに連鎖移動剤(E)を添加してなること

を特徴とするホログラム用感光材料。

【請求項10】 請求項1ないし9記載のホログラム用

感光材料を基板上に塗工し溶剤(D)を除去してなるホ

ログラム用記録媒体。

【請求項11】 請求項10記載のホログラム記録媒体

を、レーザー光による干渉露光した後、活性線による暴

露または加熱を施すことにより0.005以上の屈折率

変動度を有するホログラムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、広い波長領域に渡って

案されている。当該技術においては、使用される高分子重合体と脂肪族系アクリルモノマーとの屈折率が近い

ため、ホログラム露光によって得られる屈折率変調は

0.001から0.003の範囲で、その結果、高い回

折効率が得られないという欠点があった。当該技術にお

ける課題を解決すべく、米国特許4,942,112に

おいては、溶解可溶性の熱可塑性ポリマー、沸点が10

0℃以上の液体エチレン性モノマー、固体エチレン性モ

ノマーおよび光重合開始剤からなることを特徴とするホ

ログラム記録用光重合性組成物及び屈折率画像用エリメ

ントが、また米国特許5,098,803においては、

溶解可溶性の熱可塑性ポリマー、置換または非置換フェ

ニル、置換または非置換ナフチル、あるいは置換または

非置換酸素環基、または塩素原子、臭素原子を有する沸

点が100℃以上の液体エチレン性モノマー、及び光重

合開始剤からなることを特徴とするホログラム記録用光

重合性組成物及び屈折率画像用エリメントが開示されて

おり、0.005以上の高い屈折率変調度が実現得られ

ことが、SPIE「Practical Hologr

aphy」IV、第1212巻、30頁(1990

年)および「J of Imaging Scienc

e」、第35巻、19頁および25頁(1991年)に

て実証されている。

【0005】これらのホログラム記録用光重合性組成物

においては、輻射線の干渉パターンに対する露出で生ず

る屈折率変調度を大きくするために、ポリマーあるいは

モノマーのどちらか一方が芳香環あるいはイロゲン原子

を含む置換基を有する材料の組合せで構成することを

特徴とし、特に、屈折率の低い非芳香族性の熱可塑性樹

脂と、芳香族基またはイロゲン原子を有する液体エチレ

ン性アクリルモノマーとの組合せからなる、いわゆる

単量体配向型系の組成物を好適に用いている。当該技術

において使用されている非芳香族(イロゲン)性の熱可

塑性ポリマーとしては、ポリメタクリル酸メチル、ポリ

メタクリル酸エチル、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸/アクリ

リル酸ビニル、ポリ酢酸/メタクリル酸ビニル、加水分

解型ポリ酢酸ビニル、エチレン/酢酸ビニル共重合体、

飽和及び不飽和ポリレタレン、アクリレン及びイソプ

レン重合体及び共重合体、4,000から1,000,0

00の平均分子量を有するポリエチレンオキサイド、ア

クリレートまたはメタクリレート基を有するエオキシ化

物、N-メチルメチルホルヘキسامチレンアジパミ

ド、セルロースアセテート、セルロースアセテート/サフ

シネート、セルロースアセテート/アクリレート、メチルセ

ルロース、エチルセルロース、ポリビニルアクリール、

ポリビニルホルマールであり、その全てが屈折率が1.

46以上であり、輻射線の干渉パターンに対する露出で

生ずる屈折率変調度をより大きくするために、屈折率の

より小さいビニルモノマーが望まれていた。

【0006】通常、汎用の熱可塑性ポリマーより屈折率

の低いポリマーとして、フッ素原子を有する高分子化

合物が良く知られており、特開平3-50588および

米国特許4963471においては、溶解可溶性のフッ

素含有ポリマー-性/イソブレン(屈折率が1.42から

1.45のものを使用)、100℃以上の沸点を有する

液体性エチレン性不飽和モノマーおよび光開始剤系から

なることを特徴とするホログラム用フットポリマー-性組

成物が提案されている。当該技術においては、屈折率の

低いフッ素含有ポリマーを使用することにより、高い屈折率変

調度を達成することが可能となるが、本発明において使

用される、溶剤に溶解せずに粒子状に分散した高分子重

合体を用いる技術に該当する概念は全く提示されてい

なかった。また、溶解可溶性のフッ素含有高分子を使用す

るために、従来のフッ素系高分子化合物が有していた耐

溶剤、耐薬品性などの化学的安定性を犠牲にすることに

なったが、本発明の様に、溶解不溶性の粒子状高分子を

使用することにより、化学的安定性の向上を図ることが

可能となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、広い波長領

域に渡って高感度で、化学的安定性及び耐環境特性に優

れ、且つ解像度、回折効率及び透明性に優れたホログラ

ム用感光材料、ホログラム記録媒体およびそれを用いた

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の諸

点を考慮し、上記目的を達成すべく意図検討した結果、

本発明に至ったものである。すなわち、本発明は、フッ

素原子を含有する高分子重合体(A)、重合可能な官能

基を有する化合物(B)および化学作用放射線の露光に

より活性化する光重合開始剤系(C)およびフッ素原子

を含有する高分子重合体(A)を溶解しないか少なくと

も重合可能な官能基を有する化合物(B)を溶解する溶

剤(D)からなり、フッ素原子を含有する高分子重合体

(A)が重合可能な官能基を有する化合物(B)を溶解

した溶剤(D)の溶液中に粒子状に分散してなることを

特徴とするホログラム用感光材料および該ホログラム用

感光材料にさらに連鎖移動剤(E)を添加してなること

を特徴とするホログラム用感光材料であり、該ホログラ

ム用感光材料を基板上に層形成してなるホログラム記録

媒体であり、また該ホログラム記録媒体を、レーザー光

による干渉露光した後、活性線による暴露または加熱を

施してなる0.005以上の屈折率変調を有するホログラ

ム【0009】以下、詳細にわたって本発明を説明する。

先ず本発明で使用の、溶剤(D)中に粒子上に分散して

いるフッ素原子含有高分子重合体(A)について説明す

る。このような形態の高分子重合体は、ミクロゲル、高

分子ミクロソルゲル、エマルジョンあるいはノン・アグ

エイテス・ナノエマルジョン(NAN)などの高分子微

粒子と一般的に総称される高分子重合体を意味し、特にその中でフッ素原子を含有するユニットが何らかの方法で導入された高分子重合体を意味する。例えば、その様な形態を有する高分子重合体としては、有機溶剤可溶性のフッ素原子含有高分子重合体を分散安定剤として使用し、単量体が有機溶剤可溶であるが、形成される重合体が不溶となる単量体を用いて、有機溶剤中において該単量体を分散重合せしめ、該有機溶媒に不溶性の且つ分散安定性の良好な、フッ素原子含有高分子がゲルに固定されたビニル系重合体のNADを示すことができる。

【0012】また、この様なフッ素原子含有高分子に重合性二重結合を導入することによって、分散粒子芯部分とのゾラ化を図っても良い。この重合性二重結合の導入方法としては、例えばフッ素原子含有高分子の共重合成分としてカルボクシ基含有単量体を用い、このカルボキシル基にグリシジル基含有不飽和単量体、例えばアリジン、グリシジル基含有ビニルエーテルなども使用可能である。

【0012】また、この様なフッ素原子含有高分子に重合性二重結合を導入することによって、分散粒子芯部分とのゾラ化を図っても良い。この重合性二重結合の導入方法としては、例えばフッ素原子含有高分子の共重合成分としてカルボクシ基含有単量体を用い、このカルボキシル基にグリシジル基含有不飽和単量体、例えばアリジン、グリシジル基含有ビニルエーテルなども使用可能である。

【0010】その様なNADを製造するために使用しうるフッ素原子含有高分子は、フルオロアリレンを必須成分とし、アルキルビニルエーテル、アリサイクリックビニルエーテル、不飽和カルボクシ酸およびそのエステル、およびカルボクシ酸ビニルエステルから選ばれた1種もしくは2種以上の不飽和単量体を共重合成分とする有機溶媒に可溶性の重合体である。好ましくは、その重量平均分子量が5,000から200,000で、またフッ素原子含有量が5ないし70重量%であることが望ましい。

【0011】フッ素原子含有高分子におけるフルオロアリレンとしては、チトラフルオロエチレン、クロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、フッ化ニトリンなどが使用される。また、他の共重合成分であるアルキルビニルエーテルとしては、エチルビニルエーテル、アリサイクリックビニルエーテル、アリサイクリックビニルエーテルとしてはシクロヘキシルビニルエーテルおよびその誘導体、ヒドロキシビニルエーテルとしてはヒドロキシビニルエーテル、塩化ビニル、アクリロニトリン、カルボクシ酸ビニルエーテルとしては酢酸ビニル、モノ酢酸ビニルなど、また不飽和カルボクシ酸およびそのエステルとしては(メタ)アクリル酸、クロトリフルオロエチレン、不飽和カルボクシ酸、および(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アシル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリルなどの(メタ)アクリル酸のC₁からC₁₈のアルキルエステル類、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなど、E₁からC₁₈のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらのラジカル重合性単量体はそれぞれ単独でも、また2種以上組み合わせて使用しても良く、更に必要に応じて該単量体の一部を他のラジカル重合性単量体、例えばスチレン、α-メ

【0013】前記したフッ素原子含有高分子の具体例として、例えば水酸基を有する有機溶媒可溶性の「ルミノン」シリーズ(例えばルミノンF200、重量平均分子量:約50,000、旭硝子社製)が挙げられる。この他にも、ダイキン工業(株)、セントラル硝子(株)、ペンウオルト社などから有機溶媒可溶性のフッ素原子含有高分子が上市されており、これらも使用することができる。

【0014】本発明において使用されるフッ素原子含有高分子の製造は、通常ラジカル開始剤を用いて行われる。使用可能なラジカル重合開始剤としては、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアノ系開始剤、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシドなどの過酸化物質系開始剤が挙げられる。反応形式としては、一般的に水性媒体中での乳化重合、有機溶媒中での溶液重合が採用される。しかし、分散安定剤として該フッ素原子含有高分子の使用に当たっては、有機溶媒に溶解した状態で使用する。有機溶媒としては、種々の溶剤が使用可能であり、芳香族炭化水素類、アルコール類、エス

類、ケトン類、グリコール類などが使用可能である。これらは単独あるいは2種以上を種々の割合で混合して使用することもできる。反応温度、反応圧力は、重合開始剤の種類、反応形式により適宜選択される。

【0015】本発明で使用される、溶剤中に粒子状に分散されたフッ素原子を含有する高分子重合体は、前記した方法で製造したフッ素原子含有高分子を分散安定剤として、有機液体中で、少なくとも1種のラジカル重合性単量体が重合せしめられる。該重合に使用される有機液体としては、該重合によって生成する分散重合体粒子が実質的に溶解しないが、上記した分散安定剤としての機能を有するフッ素原子含有高分子溶液の有機溶媒と相まって、粒子状に生成した重合体の分散性を維持する機能を有するものが選択される。かかる有機液体の例として、ヘキサゲン、ヘプタゲン、オクタゲンなどの脂肪族炭化水素、ペンセン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、アルコール系、エーテル系、エスチル系およびケトン系溶剤、例えばイソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、オクタアルコール、セロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ノブチルアルコール、メチルエチルアルコール、メチルイソブチルアルコール、ジイソブチルアルコール、エチルブチルアルコール、メチルヘキシルアルコール、エチルヘキシルアルコール、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸ノブチル、酢酸アミル、2-エチルヘキシルアセテートなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独で使用しても、2種以上混合して用いることもできるが、一般には脂肪族炭化水素を主体とし、これに適宜芳香族炭化水素や上記の如きアルコール系、エーテル系、エスチル系またはケトン系溶剤を組み合わせ、合わせたものが好適に使用される。さらに、トリクロロトリフルオロエタレン、メタキシレンヘキサフルオライ

【0016】以上述べた分散安定剤としての機能を持つフッ素原子含有高分子と有機液体の存在下に重合せしめられる単量体としては、ラジカル重合性の不飽和単量体であれば特に制限はなく、各種のものを使用することができ、その代表的なものを例示すれば以下の通りである。

(a) (メタ) アクリル酸エステル類；(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ペンチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸セプチル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸ノニルなどの(メタ) アクリル酸のC₁₈の

【0017】上記単量体の重合はラジカル開始剤を用いて行われる。使用可能なラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾバイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-ジメチルアミノニトリル) などのアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシサイド、ウチリルパーオキシサイド、tert-ブチルパーオキシサイドなどの過酸化化合物系開始剤が挙げられ、これら重合開始剤は一般に、重合に供される単量体100重量部に対し0.2から10重量部の範囲内で使用する。

【0018】この様な、溶剤中に粒子状に分散されたフッ素原子を含有する高分子重合体を製造するに当たっては、前記の分散安定剤としての機能を持つフッ素原子含有高分子の使用量を、得られる高分子重合体の総量に対して3〜70重量%の範囲で使用することが好都合である。さらに、有機液体中に粒子状に分散されたフッ素原子を含有する高分子重合体の濃度は、一般的に30から70重量%の範囲が好ましい。

【0019】また、本発明で使用されるフッ素原子を含有する高分子重合体の平均粒子径として好ましい範囲は0.6μm以下であり、より好ましい平均粒子径は、0.2μm以下である。その理由として、本発明における粒子状の高分子重合体を使用して体積位相型の反射型ホログラムを製造するに当たって、第1図に示したレーザーの平行光線にて2光束干渉露光し回折パターンを記録する場合、最も干渉縞の間隔(d)が狭くなる、すなわち空間周波数(解像度)が高くなるのは、感光板に対してどちらの光束も平行に入射された時、すなわちθ₀=180°、θ_r=0°の条件の時である。この場合、dは式(A)によって算出される。

【0020】

[illegible][illegible]

ート、スチレン酸変性ペンタエリスリトールジチオ

(×タ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ

チオ(×タ) アクリレート、ジペンタエリスリトールモ

ノヒドロキシペンタチオ(×タ) アクリレート、アルキ

ル変性ジペンタエリスリトールポリチオ(×タ) アクリ

レート、カプロラクト変性ジペンタエリスリトールポ

リチオ(×タ) アクリレート類などペンタエリスリト

ル型チオ(×タ) アクリレート、グリセロールジチオ

(×タ) アクリレート、エビクロルヒドリン変性グリセ

ロールトリチオ(×タ) アクリレート、トリグリセロ

ルジチオ(×タ) アクリレートなどグリセロール型チ

オ(×タ) アクリレート、ジシクロペンタニルジチオ

(×タ) アクリレート、トリシクロペンタニルジチオ

(×タ) アクリレート、シクロヘキシルジチオ(×タ)

アクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジチオ(×

タ) アクリレートなど脂肪式チオ(×タ) アクリレ

ート、トリス(チオメタクリロキシエチル) イソシア

レート、カプロラクト変性トリス(チオメタクリロキシエ

チル) イソシアレート、カプロラクト変性トリス

(チオメタクリロキシエチル) イソシアレートなど

イソシアレート型チオ(×タ) アクリレートなどカ

げられる。これらは単独あるいは濃度混合して用いても

良い。

【0028】エチレン性不飽和基を有する化合物の内、

分子内に芳香族環または(および)ハロゲン原子を有す

る化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、4-

メ(エ)トキシスチレンなどのスチレン類、フェニル

(×タ) アクリレート、4-フェニルエチル(×タ) ア

クリレート、4-メトキシカルボニルフェニル(×タ)

アクリレート、4-エトキシカルボニルフェニル(×

タ) アクリレート、4-アトキシカルボニルフェニル

(×タ) アクリレート、4-tert-ブチルフェニル

(×タ) アクリレート、ペンシル(×タ) アクリレ

ート、フェノキシ(×タ) アクリレート、フェノキシヒド

ロキシアロピル(×タ) アクリレート、4-フェノキシ

エチル(×タ) アクリレート、4-フェノキシエチル

シタルコル(×タ) アクリレート、4-フェノキシチ

トラエチレンタルコル(×タ) アクリレート、4-フ

エノキシヘキサエチレンタルコル(×タ) アクリレ

ート、EO変性フェノキシ化リン酸(×タ) アクリレ

ート、EO変性フタル酸(×タ) アクリレート、4-ヒド

ロキシニル(×タ) アクリレート、芳香族ポリヒドロキシ

化合物、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコ

ニル、ヒロガロール等のいはいはポリ(×タ) アクリレ

ート化合物、ビスフェノールAジ(×タ) アクリレ

ート、エチ(アロピ)レンオキサート変性ビスフェノール

Aジ(×タ) アクリレート、ビスフェノールFジ(×

タ) アクリレート、エチ(アロピ)レンオキサート変性

ビスフェノールFジ(×タ) アクリレート、ビスフェノ

シリエチ(アロピ)レングリコールチオ(×タ) アク

リレート、エトキシポリエチ(アロピ)レングリコ

ールチオ(×タ) アクリレート、トリラヒドロリルチ

オ(×タ) アクリレート、トリラヒドロリルチオ

(×タ) アクリレート、トリラヒドロリルチオ

リレート、シクロペンタニルチオ(×タ) アクリレ

ート、トリシクロペンタニルチオ(×タ) アクリレ

ート、トリシクロペンタニルチオ(×タ) アクリレ

シクロペンタジエニルチオ(×タ) アクリレート、ヒ

ナニルチオ(×タ) アクリレートなど脂肪式チオ(×

タ) アクリレート型など挙げられる。

【0027】次に、多官能型として、1, 3-アロピ

ジオールジチオ(×タ) アクリレート、1, 4-ア

ジオールジチオ(×タ) アクリレート、1, 6-ヘキサ

ジオールジチオ(×タ) アクリレート、ネオペンチル

グリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

ロリコールジチオ(×タ) アクリレート、ヒス(チオア

要がある。

る。

【0039】次に、本発明で使用する連鎖移動剤(E)は、ホログラムの回折効率を高めるためには有効である。好ましい連鎖移動剤としてはサオール類であり、例えば、2-メルクアブペツオキサゾール、2-メルクアブペツアゾール、2-メルクアブペツミタゾール、4,4'-チオビスベンゼンサオール、p-アロモベンゼンサオール、チオシアリル酸、1,4-ビス(メルクアブペツ)ベンゼン、p-トルエンサオールなど、また、USP第414312号の特開昭64-1314

4号記載のチャールズ、特開平2-291561号記載のシムル71下類、USP第3558322号の特開昭

してホログラム用記録媒体として使用される。塗布される厚みは、乾燥後の膜厚として1μmから50μmにすることが好ましく、4μmから20μmの範囲がより好ましいが、その厚みは、回折効率あるいは再生光半値幅などのホログラム要求特性と屈折率変調度(Δn)との関係、あるいは、製造されるホログラムが反射型ホログラムか透過型ホログラムかの何れかによって、最適な厚みに設定する必要がある。その理論的根拠については、

みに設定する必要がある。その理論的根拠については、
H. Kogelnik 著の Bell Syst. Tec
h. J., 第48巻, 第2909頁(1969年)にて

記載されている。
【0045】基材としてはガラス板、ポリメチルメタ

リート板、ポリカーボネートフィルム、三酢酸セルロースフィルムまたはポリエチレンフィルムなどが挙げられる。また、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどあるいはセロファンなどの保護膜をさらに設けて使用することができる。保護膜の形成の方法としては、溶液状態で塗布、静電的な密着、押し出し機を使った積層、あるいは予め粘着剤を該保護膜に塗布したフィルムを貼り合わせることによって、該ホログラム記録媒体上に積層することができる。このよう

に、ホログラフ記録媒体が2つの基材に挟まれて使用される場合は、少なくとも一方は光学的に透明であることが要求される。

【0046】次に、本発明のホログラム用感光材料を使用したホログラムの製造方法について説明する。すなわち、前記した方法によって作成したホログラム用記録媒体を、例えば第1図に示した反射型ホログラム撮影用の光学系にて干渉露光をする。このような唯一のホログラ

△露光によってホログラムの製造を完了させることが可能であるが、該ホログラム露光のみでは未反応の、重合可能な官能基を有する化合物 (B) の重合をさらに促進し定着を図るために、加熱あるいは (および) 全面露光処理を施すことも可能である。このような処理を行っても、ホログラム特性を損なうことはない。加熱処理用の熱源としては、一般的には熱箱形式オーブンあるいは加熱ロールが好適に用いられるが、これに限定されるものではない。加熱処理温度に特に限定はないが、使用した基材の耐熱性、本発明におけるホログラム用感光材料中のフッ素原子を含有する高分子重合体 (A) および重合可能な官能基を1以上有する化合物 (B) の耐熱性を考慮して、好適な温度条件を選択する必要がある。通常は、40℃から150℃の間である。

【0047】また、全面露光に使用する光源としては、可視光レーザーの他、カーボンアーク、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプなどの可視光および（または）紫外光、さらには電子線をを用いることも可能である。

64-17048号記載のチオン類、特開平2-291560号記載のO-アシルチオエトロキサートやN-アルコキシエトロキサート類なども挙げられる。連鎖移動剤の使用量は、7元素原子を含有する高分子重合体(A)100重量部に対して1.0〜3.0重量部が好ま

【0040】本発明のホログラム用感光材料は、溶液中に粒子状に分散したフッ素原子を含有する高分子重合体(A)の分散液に、光重合開始剤系(C)(増感剤(4)と開始剤(5))及び重合可能な官能基を1つ以

上する化合物 (B)、さらには連鎖移動剤 (E) を混合溶解させて使用される。上記各成分の配合比に特定の制限はないが、照射に供する光源から放射される光の透過率が1%以上となるように増感剤の濃度を調整することが好ましい。また、本発明のホログラム用感光材料には、保存時の重合を防止する目的で熱重合禁止剤を添加することが可能である。具体例としては、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、アルキル置換/ヒドロキノン、カテコール、t-ブチルカテコール、フェノール、エチレン性不飽和結合を有する化合物10重量部に対して0.001から5重量部の範囲で添加されるのが好ましい。

【0041】本発明のホログラム用感光材料には、さらに目的に応じて、ホスフィン、ホスホネート、ホスフィン等の酸基除去剤や還元剤、ハレーシヨ防止剤、可塑剤、レバリンゲル、紫外線吸収剤、帯電防止剤等と混合して使用しても良い。またトリエタノールアミン、N,N-ジエチルアミン、N-ブエニルアミンなどのアミン類を重合促進剤用の添加剤として混合使用しても

【0042】本発明のホログラム用感光材料中、溶剤を除いて、フッ素原子を含む高分子重合体（A）のホログラム用感光材料中に占める量は、高回折効率、高解像度、高透明性を有するホログラムを製造するために、10～90重量％、好ましくは、30～70重量％である。重合可能な官能基を有する化合物（B）の使用量は、高分子重合体（A）100重量部に対し10～200重量部、好ましくは40～150重量部である。

【0043】本発明のホログラム用感光材料で使用され

光重合開始剤系 (C) のうち増感剤 (1) は、フッ素原子を含有する高分子重合体 (A) 100重量部に対し、0.1~30重量部、好ましくは、0.5~15重量部の範囲で使用される。使用量は、感光層膜厚と、該膜厚の光密度によって制限を受ける。即ち、光密度が2を越えない範囲で使用することが好ましい。また、開始剤 (ロ) は、フッ素原子を含有する高分子重合体 (A) 100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは1~15重量部の範囲で使用される。

【0044】得られた感光液は、基材上に皮膜状に塗布 50

* 時、その効果はさらに顕著となる。すなわち、そのよ

うな構成は、

(1) フッ素原子を有する高分子重合体と(1)との組

合わせ

(2) フッ素原子を有する高分子重合体と(11)との

組み合わせ

(3) フッ素原子を有する高分子重合体と(111)と

の組み合わせ

(4) フッ素原子を有する高分子重合体と(1V)との

組み合わせ

(5) フッ素原子を有する高分子重合体と(1)ないし

(1V)から選択される化合物の任意の混合物との組合

わせ

(6) フッ素原子を有する高分子重合体と、(1)また

は(11)から選択される化合物と、(V1)との組合

わせ

(7) フッ素原子を有する高分子重合体と、(111)

または(1V)から選択される化合物と、(V)との組

合わせ

ここで、(1)ないし(V)は、

(1) 重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物の

内、非ハロゲン系脂肪族化合物

(11) 重合可能なエチレン性不飽和基と硫黄原子を有

する化合物の内、非ハロゲン系 脂肪族化合物

(111) 重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合

物の内、分子内に芳香族環または

ハロゲン原子を有する化合物

(1V) 重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物

の内、分子内に硫黄原子および芳香族環または(およ

び)ハロゲン原子を有する化合物

(V) 重合可能なオキシラン環を有する化合物の内、非

ハロゲン系脂肪族化合物

(VI) 重合可能なオキシラン環を有する化合物の内、

分子内に芳香族環または(および)ハロゲン原子を有す

る化合物

である。

【0050】

【実施例】以下実施例に基づき、本発明をより詳細に説

明する。以下の各例において、部は特に断わりのない限

り重量部を表わす。

【0051】製造例1

フッ素原子を含有する高分子重合体の粒子状分散液(A)の製造

ヘプタリン

酢酸ノール

ルミノールF200(60重量%キシレン溶液)

※後、酢酸ノール26部を加えた。

※後、酢酸ノール26部を加えた。

をフラスコ中に仕込み加熱還流させ、下記の単量体およ

び重合開始剤を3時間かけて滴下し、さらに2時間熱減※

スチレン

メチルメタクリレート

アリロニトリル

30部

40部

15部

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

【作用】本発明のホログラム用感光材料は、フッ素原子

を含有する高分子重合体(A)、重合可能な官能基を有

する化合物(B)、光重合開始剤系(C)をおよび溶剤

(D)から成る組成物において、フッ素原子を含有する

高分子重合体(A)が溶液中に粒子状に分散してなるこ

とを特徴とする。該感光材料を基板上に膜として形成し

て得られるホログラム用記録媒体を使って、第1図に示

したようなコヒーレント性の高いレーザー光源の干渉露

光においては、前記した式(A)に従った干渉パターン

が該記録媒体中に形成される。その時、干渉作用の強い

部位においては、光の作用によって、該光重合開始剤系

からラジカル(および酸)が発生し、重合可能な官能基

を有する化合物(B)の重合反応が誘起される。一方、

干渉作用の低い部位では、このような重合反応は誘起さ

れず、両部位では、重合反応に伴う体積収縮によって生

じる密度勾配が形成される。また、干渉作用の強い部位

には、未反応の重合可能な化合物(B)が収縮によって

集合するため、さらに密度が上がり、干渉作用の低い部

位との屈折率差が拡大することになり、屈折率変調によ

るホログラムが形成される。特に本発明においては、粒

子状の高分子重合体(A)を使用すること特徴としてお

り、粒子状の高分子重合体から形成される皮膜であるが

ために、通常の溶剤溶解性の高分子バイソグレートと比べ、

重合可能な官能基を有する化合物(B)の皮膜中における

収縮が容易となり、前記効果が顕著になったものと推察

される。その理由は明かではないが、粒子同志の融着に

よって形成される密度の比較的小さいフレイムが、重合

可能な官能基を有する化合物(B)の重合収縮のための

経路となったものと推察される。

【0049】一方、本発明において使用される、高分子

重合体(A)と、重合可能な官能基を有する化合物

(B)との屈折率が異なる組合せを積極的に選択する

ことによって、さらに屈折率変調効果を向上させること

が可能となり、0.005以上の屈折率変調度を示す組合

合わせの時、その効果が顕著になったものと解釈され

る。また、このような組合せは、高分子重合体(A)

と重合可能な官能基を有する化合物(B)との組合せ

においてだけでなく、屈折率の互いに異なる2種類以上

の、重合可能な官能基を有する化合物(B)を組み合わ

せた時にも実現可能で、その場合、使用した重合可能な

官能基を有する化合物(B)が、互いに反応性に差があ*

【0051】製造例1

フッ素原子を含有する高分子重合体の粒子状分散液(A)の製造

ヘプタリン

酢酸ノール

ルミノールF200(60重量%キシレン溶液)

※後、酢酸ノール26部を加えた。

※後、酢酸ノール26部を加えた。

をフラスコ中に仕込み加熱還流させ、下記の単量体およ

び重合開始剤を3時間かけて滴下し、さらに2時間熱減※

スチレン

メチルメタクリレート

アリロニトリル

30部

40部

15部

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

25
2-ヒドロキシエチルメタクリレート 15部
tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 1.5部

得られた分散液(A)の不揮発分は48%、重合体の粒

*

径0.15 μ mであった。

フッ素原子を含有する高分子重合体の粒子状分散液(B)の製造

ヘタレン 102部

酢酸n-ブチル 8部

ルミフロンLP200(60重量%キシレン溶液) 108部

をフラスコ中に仕込み加熱還流させ、下記の単量体および重合開始剤を3時間かけて滴下し、さらに2時間熟成※10

スチレン

メチルメタクリレート 40部

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 15部

ブニルメタクリレート 25部

メタクリル酸 5部

tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 1.5部

得られた分散液(A)の不揮発分は48%、重合体の粒

*

径0.12 μ mであった。

フッ素原子を含有する高分子重合体の粒子状分散液(C)の製造

ルミフロンLP400(酸価5、50重量%キシレン溶液) 200部

ブニルメタクリレート 0.8部

4-tert-ブチルピロカチコール 0.02部

ジメチルアミノエタノール 0.1部

をフラスコ中に仕込み加熱還流を5時間行い、機脂酸塩を安定化剤分子鎖に導入した。二重結合の導入量は、分子が0.02になるまで反応させ、共重合性二重結合を分

上記反応液

ヘタレン

酢酸n-ブチル

をフラスコ中に仕込み、加熱還流させ、下記の単量体および重合開始剤を3時間かけて滴下し、さらに2時間熟成※30

スチレン

メチルメタクリレート 40部

ブニルメタクリレート 30部

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 15部

tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 1.5部

得られた分散液(A)の不揮発分は48%、重合体の粒

径0.18 μ mであった。

【0054】製造例1で得られたフッ素原子を含有する

高分子重合体の粒子状分散液を使用するに当たっての実

施例

【0055】実施例1

製造例1にて得られたフッ素原子を含有する高分子重合

体の粒子状分散液(A)100部に、メチルエチルケ

ン50部、ジメチロールトリシクロペンジエタリ

ト(DCPDA、共栄社油脂製)50部、ケトクリン

誘導体(KCD)0.5部、ジメチルパーオキシ-2-エチルヘ

キサノールオクタノエート(DPI)2.0部を加え、

ホロシラン用感光液を調整した。この感光液を100×

125×3mmのガラス板上に、感光液乾燥後の膜厚が

15 μ mとなるようにアブリケータを用いて塗布し、*50

mの円周上に設置できる。幅0.3mmの単色光を試料

たフォトマスクメーサを、試料を中心にした半径20c

度計で測定した。該装置は、幅3mmのマスクを有し

折効率は、日本分光工業(株)製ART25C型分光光

【0056】以上のようにして得られたホロシランの回

ラソにより全面露光し定着処理をした。

でのオーブに1時間を放置し、次いで500WのXe

いた。次いで、このホロシラン露光した感光板を100

ザーとして、Aライオンレーザーの488nm光を用

光束干渉によるホロシラン露光を行った。その際、レ

図1に示した反射型ホロシラン作成用光学系を用いて2

層に密着させ積層した。このホロシラン用記録媒体に、

護層としてポリエチレンテレフタレートフィルムを感光

*ホロシラン記録用感光板を作成した。これに、さらに保

た。正反射光以外で最も大きな値と、試料を置かず直接入射光を受光したときの値との比を回折効率とした。表2に、得られたホログラム特性の結果をまとめて示した。尚、屈折率変動度 (Δn) は次式を用いて算出した。

$$\Delta n = \frac{\pi \cdot d}{\lambda \cdot \tan h^{-1} (n^{1/2}) \cdot \cos \theta}$$

(ここで、 λ は照射波長、 η は回折効率、 d は膜厚、 θ は45°を表す。)

【0057】実施例2

実施例1における50部のDCPDAを、全てジメチロ

ールトリシクロチカソシアクアトリート (DCPDS

A) に変えた他は、実施例1と同様の方法で操作した時

の結果を、表2にまとめて示した。

【0058】実施例3

実施例1における50部のDCPDAを、25部のDC

PDAと、25部のネオペンシルトリコルシクアトリ

ート (NPGDA、新中村化学社製) に変えた他は、実

施例1と同様の方法で操作した時の結果を、表2にまと

めて示した。

【0059】実施例4

実施例1における50部のDCPDAを、25部のDC

PDAと、25部の2-(2-ヒドロキシ-1, 1, -

ジメチルエチル)-5-エチル-5'-ヒドロキシメチ

ル-1, 3-ジオキソシクアトリート (R-604、

日本化学社製) に変えた他は、実施例1と同様の方法で

操作した時の結果を、表2にまとめて示した。

【0060】実施例5

実施例1における50部のDCPDAを、25部のジシ*30

実施例	重合可能な 官能基を有 する化合物 (重量部)	連鎖移動剤 (重量部)	増粘剤 (重量部)	開始剤 (重量部)
-----	----------------------------------	----------------	--------------	--------------

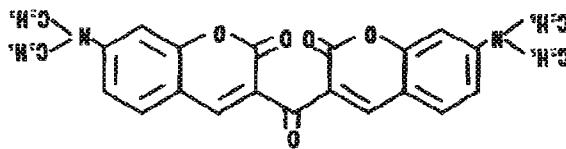
1	DCPDA(50)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)
2	DCPDA(50)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)
3	DCPDA(25)+NPGDA(25)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)
4	DCPDA(25)+R604(25)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)
5	FA513A(25)+BP-4EA(25)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)
6	DCPDA(25)+POEA(25)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)
7	DCPDA(25)+S30A(25)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)
8	DCPDA(25)+POESA(25)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)
9	POEA(50)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)

*フッ素原子を含有する高分子重合体は、製造例1にて得られた化合物(48重量部)を使用した。

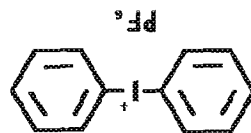
実施例	照射波長 (nm)	露光量 (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	屈折率変動度 (×100)	740nmの波長 (nm)
1	488	20	15	70	0.89	487
2	488	30	15	72	0.92	487
3	488	20	15	63	0.70	488
4	488	20	15	70	0.89	488
5	488	25	15	82	1.10	487
6	488	25	15	87	1.23	487
7	488	30	15	75	0.96	490
8	488	25	15	70	0.89	489
9	488	35	15	77	1.00	490

【0067】

10【化1】



(KCD)



(DP1)

【0068】実施例10～18

※に操作した時の結果を、表4にまとめて示した。

実施例1～9における各感光液に、連鎖移動剤として2

-メルカプトベンズオキサゾール(MBO)5部さらに

加えて調整した感光液を用いた他は、実施例1～9同様※

【0069】

【表3】

実施例	重合可能な 官能基を有 する化合物 (重量部)	連鎖移動剤 (重量部)	増感剤 (重量部)	開始剤 (重量部)
10	DPPDA(50)	MBO(5)	KCD(0.5)	DP1(2)
11	DPPD5A(50)	MBO(5)	KCD(0.5)	DP1(2)
12	DPPDA(25)+MPCDA(25)	MBO(5)	KCD(0.5)	DP1(2)
13	DPPDA(25)+RMD(25)	MBO(5)	KCD(0.5)	DP1(2)
14	FA513A(25)+FR-4EA(25)	MBO(5)	KCD(0.5)	DP1(2)
15	DPPDA(25)+POEA(25)	MBO(5)	KCD(0.5)	DP1(2)
16	DPPDA(25)+S30A(25)	MBO(5)	KCD(0.5)	DP1(2)
17	DPPDA(25)+PMSA(25)	MBO(5)	KCD(0.5)	DP1(2)
18	POEA(50)	MBO(5)	KCD(0.5)	DP1(2)

*7*素原子を含有する高分子重合体は、製造例1にて得られた化合物
(48重量部)を使用した。

【0070】

*★【表4】

31

32

実施例	照射波長 (nm)	露光量 (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	屈折率変動度 (×100)	714nmの波長 (nm)
10	488	30	16	73	0.87	488
11	488	40	16	75	0.90	489
12	488	30	16	88	0.80	490
13	488	30	16	75	0.90	490
14	488	35	16	87	1.15	489
15	488	35	16	92	1.33	489
16	488	40	16	80	0.98	492
17	488	35	16	73	0.87	491
18	488	45	16	80	0.99	492

【0071】実施例19

実施例1における50部のDCPDAを、25部のBP

-4EAと25部の3,4-エポキシシクロヘキシルメ

チル-3,4-エポキシシクロヘキシルボキシレ-

ト (ERL4221、ユニオンカーバイド社製) に変え

た他は、実施例1と同様の方法で操作した時の結果を、

表6にまとめて示した。

【0072】実施例20

実施例1における50部のDCPDAを、25部のDC

PAと25部のビスフェノールFシリシルエーテル

(エピコート807、油化シエルクシ社製) に変え

た他は、実施例1と同様の方法で操作した時の結果を、

表6にまとめて示した。

【0075】

【表5】

* 表6にまとめて示した。

実施例	官能基を有 する化合物 (重量部)	連鎖移動剤 (重量部)	増感剤 (重量部)	開始剤 (重量部)
19	BP-4EA(25)+ERL4221(25)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)
20	DCPA(25)+EP807(25)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)
21	DCPDA(25)+PGE-Bt(25)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)
22	POEVE(25)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)

* フッ素原子を含有する高分子重合体は、製造例1にて得られた化合物
(48重量部)を使用した。

【0076】

* 【表6】

実施例	照射波長 (nm)	露光量 (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	屈折率変動度 (×100)	714nmの波長 (nm)
19	488	30	15	81	1.23	487
20	488	35	15	60	0.76	487
21	488	25	15	68	0.86	488
22	488	40	15	77	1.00	488

【0077】実施例23

実施例10における0.5部のKCDを、1.0部のト

リスビリジノルニカムヘキサフルオロホスフェート

(Ru錯体) に変え、光源にHe-Cdレーザーの44

1nm光を使用した他は、実施例10と同様の方法で操

作した時の結果を表8にまとめて示した。

【0078】実施例24

実施例10における0.5部のKCDを、0.5部のチ

オキサンテノン誘導体 (TXD) に変えた他は、実施例1

0と同様の方法で操作した時の結果を表8にまとめて示

【0080】実施例26

実施例10における0.5部のKCDを、0.5部の不

飽和クマロン誘導体 (DEAW) に変えた他は、実施例1

0と同様の方法で操作した時の結果を表8にまとめて示

* した。

【0079】実施例25

実施例1における0.5部のKCDを、0.3部のメロ

シアニソ誘導体 (MCD) に変えた他は、実施例10と

同様の方法で操作した時の結果を表8にまとめて示し

た。

した。

【0081】実施例27

実施例10における0.5部のKCDを、0.2部の7

クロシアニソ誘導体(PCD)に変え、光源にKライオ

ソレーザーの676nm光を使用した他は、実施例10

と同様の方法で操作した時の結果を表8にまとめて示し

た。

【0082】実施例28

実施例10における0.5部のKCDを、0.2部の7

トラベンソホルフリソ誘導体(TBPD)に変え、光源

にHe-Neレーザーの633nm光を使用した他は、*

【0084】

【表7】

表8にまとめて示した。

た他は、実施例10と同様の方法で操作した時の結果を

え、光源にHe-Neレーザーの633nm光を使用し

トラビスノホルフリソ誘導体(TPZD)に変

実施例10における0.5部のKCDを、0.5部の7

【0083】実施例29

とめて示した。

*実施例10と同様の方法で操作した時の結果を表8にま

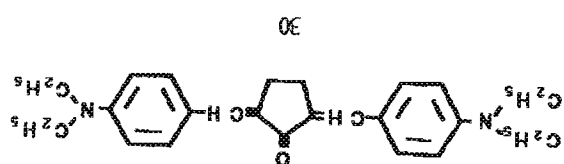
【0085】

※ ※ 【表8】

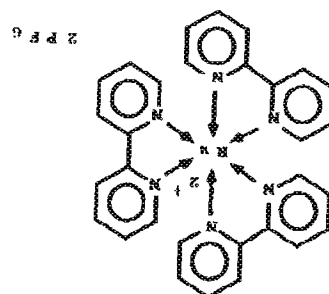
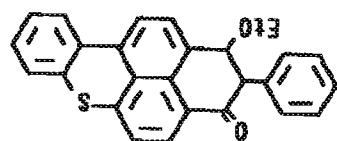
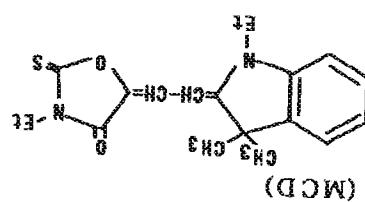
実施例	照射波長 (nm)	露光強度 (mJ/cm ²)	電圧 (μV)	照射効率 (%)	照射効率 (×100)	744nmの波長 (nm)
23	441	30	16	67	0.72	440
24	488	45	16	70	0.83	487
25	488	50	16	66	0.78	487
26	488	35	16	72	0.86	487
27	676	30	16	77	1.30	676
28	633	10	16	75	1.17	633
29	633	35	16	72	1.11	633

【0086】 * * 【化2】

【0087】
【化3】



(DEAW)



(Ru 錯体)

35

(19)

特開平8-272284

て示した。

【0089】実施例31

実施例10における2部のDPIを、2部の2, 4, 6

トリス(トリクロメチル)-1, 3, 5-トリアジ

ン(TCT)に変えた他は、実施例10と同様の操作を

した時の結果を表10にまとめて示した。

【0090】実施例32

実施例10における2部のDPIを、2部のN-フェニ

ルアリジン(NPG)に変えた他は、実施例10と同様

の操作をした時の結果を表10にまとめて示した。

【0091】実施例33

実施例10における2部のDPIを、2部の数アレーン

錯体(アルガキエアー261:IRG261)に変えた

他は、実施例10と同様の操作をした時の結果を表10

にまとめて示した。

【0092】実施例34

実施例10における2部のDPIを、2部のジメチル

エチルホルニウムトリフェニルボレート(DM

PSB)に変えた他は、実施例10と同様の操作をした

時の結果を表10にまとめて示した。

【0093】実施例35

実施例10における2部のDPIを、2部のチトラチ

ルフェニウムトリフェニルボレート(TBA

B)に変えた他は、実施例10と同様の操作をした時の

結果を表10にまとめて示した。

【0094】実施例36

実施例10における2部のDPIを、2部のジフェニル

フェチルホルニウムトリフェニルボレート

(DPSPB)に変えた他は、実施例10と同様の操作

をした時の結果を表10にまとめて示した。

【0095】実施例37

実施例10における2部のDPIを、2部の数アレーン

トリフェニルボレート(FeAB)に変えた他

は、実施例10と同様の操作をした時の結果を表10に

まとめて示した。

【0096】実施例38

実施例10における2部のDPIを、2部のジフェニル

エチルホルニウムトリフェニルボレート(DPIB)

に変えた他は、実施例10と同様の操作をした時の結果

を表10にまとめて示した。

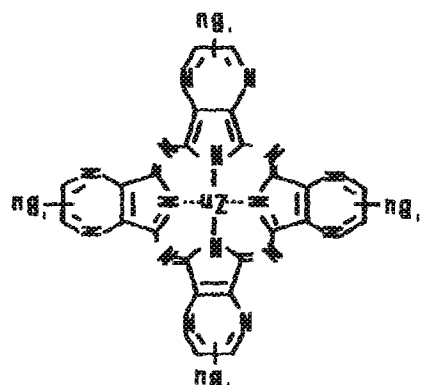
【0097】

【表9】

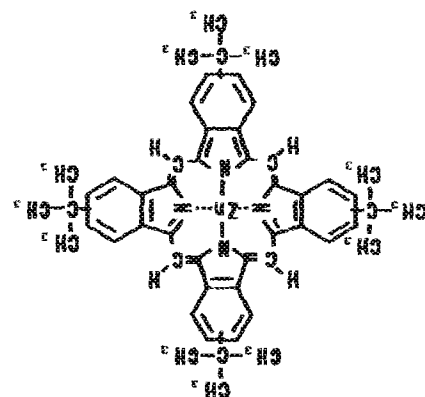
4, 4'-チトラキス(テトラ-アチルジオキシル
ボニル)ベンゾフェノン(BTTB)に変えた他は、実
施例10と同様の操作をした時の結果を表10にまとめ

【0088】実施例30

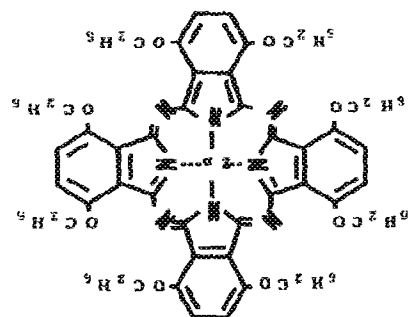
実施例10における2部のDPIを、2部の3, 3', 40



(TPZD)



(TBPd)



(PCD)

実施例	重合可能な 官能基を有 する化合物 (重量部)	連鎖移動剤 (重量部)	増感剤 (重量部)	開始剤 (重量部)
-----	----------------------------------	----------------	--------------	--------------

30	DCPDA(50)	MB0(5)	KCD(0.5)	BTB(2)
31	DCPDA(50)	MB0(5)	KCD(0.5)	TCT(2)
32	DCPDA(50)	MB0(5)	KCD(0.5)	NPG(2)
33	DCPDA(50)	MB0(5)	KCD(0.5)	IRG261(2)
34	DCPDA(50)	MB0(5)	KCD(0.5)	DMPSB(2)
35	DCPDA(50)	MB0(5)	KCD(0.5)	TBAB(2)
36	DCPDA(50)	MB0(5)	KCD(0.5)	DPPSB(2)
37	DCPDA(50)	MB0(5)	KCD(0.5)	FeAB(2)
38	DCPDA(50)	MB0(5)	KCD(0.5)	DP18(2)

*フッ素原子を含有する高分子重合体は、製造例1にて得られた化合物
(48重量部)を使用した。

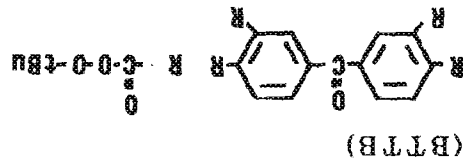
【0098】

実施例	照射波長 (nm)	露光量 (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	屈折率差測定 714nmの波長 (×100)	714nmの波長 (nm)
-----	--------------	------------------------------	------------	-------------	------------------------------	------------------

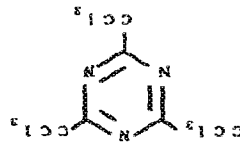
30	488	30	16	73	0.87	487
31	488	30	16	73	0.87	487
32	488	50	16	70	0.83	487
33	488	30	16	72	0.86	487
34	488	25	16	75	0.90	487
35	488	35	16	73	0.87	487
36	488	25	16	72	0.88	487
37	488	25	16	75	0.90	487
38	488	15	16	73	0.87	487

【0099】
【化4】

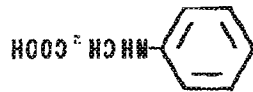
41



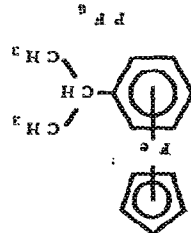
(TCT)



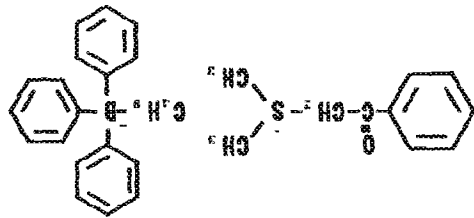
(NPG)



(IRG261)

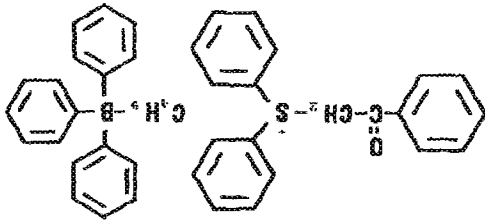


(DMPSB)



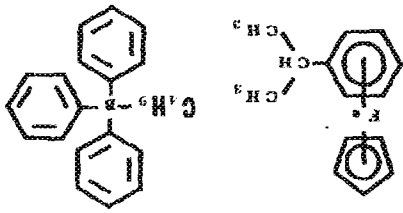
10

(DPPSB)



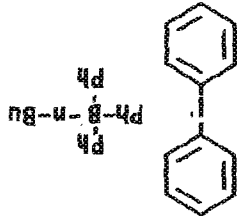
20

(FeAB)



30

(DPIB)



[0100]

[化5]

【0101】実施例39
実施例34における0.5部のKCDを0.3部のシア
ニソ誘導体(CVD)に変えた他は、実施例34と同様
の操作をした時の結果を表12にまとめて示した。

【0102】実施例40

実施例34における0.5部のKCDを0.3部のスチ
リル誘導体(StyD)に変えた他は、実施例34と同
様の操作をした時の結果を表12にまとめて示した。

【0103】実施例41

実施例34における0.5部のKCDを0.5部のピリ
リウム誘導体(PyD)に変えた他は、実施例34と同
様の操作をした時の結果を表12にまとめて示した。

【0104】実施例42

50 実施例34における0.5部のKCDを0.3部のチア

【0107】実施例45
実施例34における光重合開始剤系を、1.5部のエオシニウム誘導体(EY-DPI)に変え、光源にAライオンレーザーの514nm光を使用した他は、実施例34と同様の方法で操作した時の結果を表1にまとめて示した。
【0108】実施例46
実施例34における光重合開始剤系を、1.5部のアズレニウム有機ホウ素錯体(AzB)に変え、Kライオンレーザーの647nm光を使用した他は、実施例34と同様の方法で操作した時の結果を表12にまとめて示した。
【0106】実施例44
実施例34における0.5部のKCDを、0.4部のアズレニウム誘導体(AzD)に変え、光源にHe-Neレーザーの633nm光を使用した他は、実施例34と同様の方法で操作した時の結果を表12にまとめて示した。
*
【表11】
【0109】

*フッ素原子を含有する高分子重合体は、製造例1にて得られた化合物(48重量部)を使用した。

実施例	重合可能な官能基を有する化合物(重量部)	連鎖移動剤(重量部)	増感剤(重量部)	開始剤(重量部)
39	DCPDA(50)	MB0(5)	CyD(0.3)	DMP5B(2)
40	DCPDA(50)	MB0(5)	StyD(0.3)	DMP5B(2)
41	DCPDA(50)	MB0(5)	PyD(0.5)	DMP5B(2)
42	DCPDA(50)	MB0(5)	TPyD(0.3)	DMP5B(2)
43	DCPDA(50)	MB0(5)	SqD(0.3)	DMP5B(2)
44	DCPDA(50)	MB0(5)	AzD(0.4)	DMP5B(2)
45	DCPDA(50)	MB0(5)	EY-DPI(1.5)	
46	DCPDA(50)	MB0(5)	AzB(1.5)	

【0110】

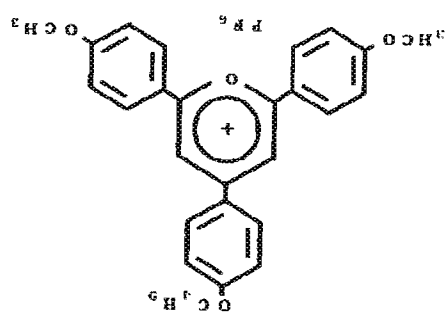
※ ※ 【表12】

実施例	照射波長 (nm)	照射強度 (mJ/cm ²)	露光時間 (min)	重合率 (%)	重合率標準偏差 (%)	740nm波長透過率 (%)
39	488	25	16	71	0.84	487
40	488	25	16	73	0.87	487
41	488	20	16	76	0.87	487
42	488	15	16	71	0.92	487
43	633	35	16	72	1.10	631
44	633	30	16	72	1.11	631
45	614	35	16	70	0.88	514
46	647	35	16	72	1.14	646

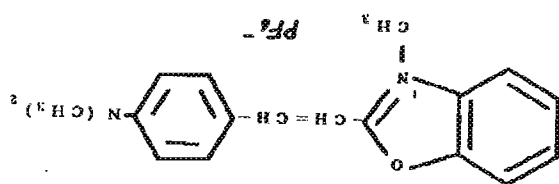
【0111】 * * 【化6】

【0112】

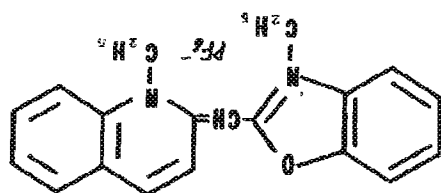
***【化7】



(P y D)



(S t y D)

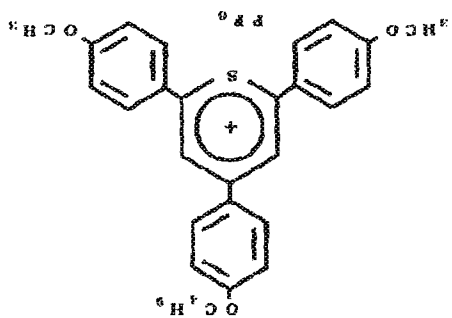


(C y D)

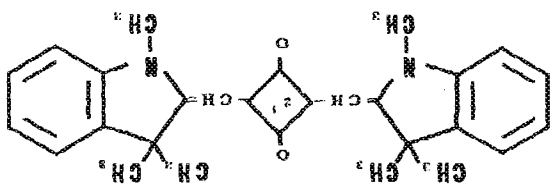
(24)

特開平8-272284

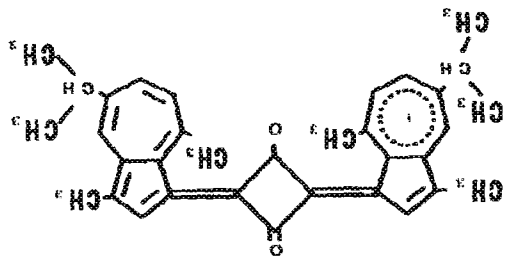
(TPyD)



(SQD)

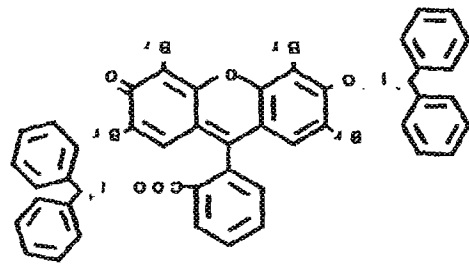


(AZD)

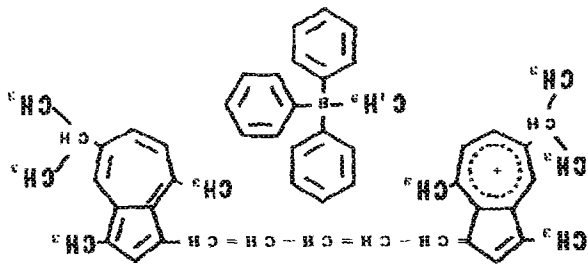


[0113]

(EY-DP1)



(AZB)



[0114] 実施例47

※50※実施例1における製造例1のフッ素原子を含有する高分

で、化学的安定性や耐環境特性に優れ、かつ高解像度、高回折効率を有する体積位相型ホログラムを製造することが可能となる。

【0117】

【図面の簡単な説明】

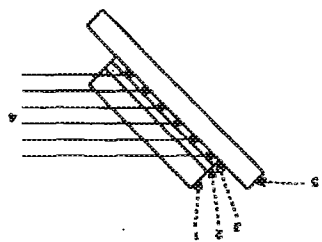
【図1】反射型ホログラム製造用の二光束レーザー露光装置のブロック図。

【図2】透過型ホログラム製造用の二光束レーザー露光装置のブロック図。

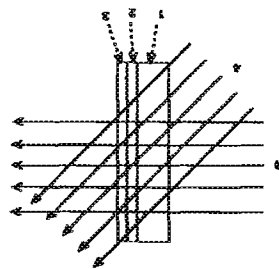
【図3】反射型ホログラム製造用の一光束レーザー露光装置のブロック図。

【符号の説明】

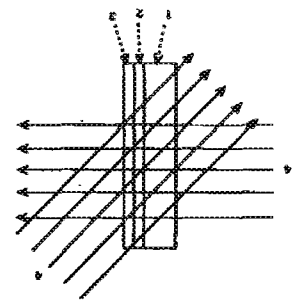
- 1：基材（ガラス板）
- 2：ホログラム記録用感光層
- 3：保護フィルム（ポリエチレンフィルム）
- 4：スベリシヤルフィルムを通して得られるコリメー
- 5：反射ミラー（またはスタターホログラム）
- 6：ホログラム感光膜



【図3】



【図2】



【図1】

【発明の効果】本発明におけるホログラム用感光材料および該記録媒体の使用により、少ない露光エネルギー

【0116】

する反射型ホログラムを得た。
 $=0.0085$ 、 486nm のプレイバック波長を有
 $22\text{mJ}/\text{cm}^2$ で、 75% の回折効率（屈折率変動度
 を行った。感光膜の膜厚が $17\mu\text{m}$ 、露光エネルギーが
 た他は、実施例1と全く同様の方法でホログラムの作成
 を含有する高分子重合体の粒子状分散液 100 部を用い
 子重合体の粒子状分散液に変え、製造例3のフッ素原子

10

【0115】実施例48

する反射型ホログラムを得た。
 $=0.0092$ 、 486nm のプレイバック波長を有
 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ で、 72% の回折効率（屈折率変動度
 を行った。感光膜の膜厚が $15\mu\text{m}$ 、露光エネルギーが
 た他は、実施例1と全く同様の方法でホログラムの作成
 を含有する高分子重合体の粒子状分散液 100 部を用い
 子重合体の粒子状分散液に変え、製造例2のフッ素原子

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the photosensitive materials for holograms and the hologram recording medium which were brought into the large wavelength area, are high sensitivity, and were excellent in chemical stability or an environmental capability-proof, and were excellent in resolution, diffraction efficiency, and transparency, and the manufacturing method of a hologram using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since record of a three-dimensional stereoscopic model and reproduction are possible for a hologram, it is used for the display of covers, such as books and a magazine, POP, etc., the gift, etc., taking advantage of the outstanding design nature and the fanciness effect. Since the detailed information storage in a submicron unit is possible, it is applied to the mark for forgery prevention, such as negotiable securities, a credit card, and a prepaid card, etc. Since especially a volume phase type hologram becomes possible

[modulating the light which passes the hologram formed by forming the spatial interference fringe from which a refractive index differs into a hologram recording medium]. The application to the hologram optical element (HOE) represented by the scanner for POS and HUD (HUD) other than a display use is expected.

[0003] From the request to the volume phase type hologram on such industry, the proposal of the volume phase type hologram recording material using a photopolymer is made until now. For example, after exposing the hologram recording medium which consists of photopolymers to the interference pattern of a radiant ray as a manufacturing method of a hologram using a photopolymer, the method of performing the development by a developing solution is proposed. For example, in JP,62-22152,B, The sensitized material which combined the polyfunctional monomer and photopolymerization initiator which have two or more ethylenic

unsaturated bonds with the polymer which should turn into a carrier. The 1st process exposed to the interference pattern of a radiant ray, the 2nd process that processes this sensitized material with the 1st solvent, and makes this sensitized material swell. The 3rd process that processes with the 2nd scarce solvent of a swelling operation, and makes this sensitized material contract is provided, and the manufacturing method of the hologram using a photopolymer characterized by things is indicated. If the known art concerned is followed, can manufacture the hologram outstanding in points, such as diffraction efficiency, resolution, and an environmental capability-proof, but. Or it was inferior to a sensitivity characteristic and the sensitization wavelength area characteristic, it had a fault, like problems, such as a fall etc. of the manufacturing complicated nature of having adopted the wet process in manufacture of a hologram and the transparency by the development unevenness and the white bluish mark resulting from the opening produced at the time of solvent immersion operation or a crack, arise.

[0004]The hologram recording material using the photopolymer which can manufacture a hologram only by interference exposure on the other hand as only down stream processing which does not need a complicated or complicated wet process in the manufacturing process of a hologram, and its manufacturing method are indicated. For example, in U.S. Pat. No. 3,658,526, the photosensitive layer for hologram recording consisting of an allphatic series system high polymer binder, an allphatic series system acrylic monomer, and a photopolymerization initiator is proposed. in the art concerned, since the refractive index of the polymer and allphatic series system acrylic monomer which are used was near, the range of the degree of refractive index modulation obtained by hologram exposure is 0.001 to 0.003, and, as a result, there was a fault that high diffraction efficiency was not acquired. In [that the technical problem in the art concerned should be solved] U.S. Pat. No. 4,942,112, Thermoplastic polymer of solvent fusibility and the boiling point A not less than 100 ° fluid ethylenic monomer, The photopolymerization nature constituent for hologram recording and the element for refractive-index pictures consisting of a solid ethylenic monomer and a photopolymerization initiator, in U.S. Pat. No. 5,098,803, Thermoplastic polymer, the substitution or unsubstituted phenyl, substitution, or unsubstituted naphthyl of solvent fusibility, The boiling point which it has substitution, an unsubstituted heterocycle group or a chlorine atom, and a bromine atom Or a not less than 100 ° fluid ethylenic monomer, And the photopolymerization nature constituent for hologram recording and the element for refractive-index pictures consisting of photopolymerization initiators are indicated, The high degree of refractive index modulation of 0.005 or more is actually obtained, and things SPIE "Practical Holography IV", The 1212nd volume, 30 pages (1990) and "J of Imaging Science", the 35th volume, 19 pages, and 25 pages (1991) prove.

[0005]In these photopolymerization nature constituents for hologram recording, in order to

enlarge the degree of refractive index modulation produced in the exposure to the interference pattern of a radiant ray, Either polymer or a monomer is characterized by constituting from

combination of the material which has a substituent containing an aromatic ring or a halogen atom, and it The thermoplastics of non-aromatic compound nature with an especially low

refractive index, The so-called constituent of a monomer orientation type system which

consists of combination with the fluid ethylenic acrylic monomer which has an aromatic group or a halogen atom is used suitably. As thermoplastic polymer of the non-aromatic compound (halogen) nature currently used in the art concerned, Poly methyl methacrylate, ethyl

polymethacrylate, polyvinyl acetate, Polyacetic acid / acrylic acid vinyl, polyacetic acid /

methacrylic acid vinyl, hydrolyzed type polyvinyl acetate, Ethylene/vinyl acetate copolymer,

saturation and unsaturation polyethane, butadiene, an isoprene polymer, and a copolymer, The polyethylene oxide which has an average molecular weight of 4,000 to 1,000,000, The

EOKISHI ghost, N-methoxymethyl polyhexamethylene adipamide which have acrylate or a

methacrylate group, Cellulose acetate, cellulose acetate succinate, cellulose acetate butyrate, In order to enlarge more the degree of refractive index modulation which are methyl cellulose, ethyl cellulose, a polyvinyl butyral, and a polyvinyl formal, and a refractive index is 1.46 or

more and the all produce in the exposure to the interference pattern of a radiant ray, Smaller

binder polymer of the refractive index was desired.

[0006] Usually, as polymer whose refractive index is lower than general-purpose thermoplastic polymer, in [the high molecular compound which has a fluorine atom is known well, and]

JP,3-50588,A and U.S. Pat. No. 4963471, The photopolymer nature constituent for holograms consisting of the fluid nature ethylenic unsaturated monomer and photoinitiator system which

have a fluoride content polymer nature binder (a refractive index uses the thing of 1.42 to 1.45) of solvent solubility and the not less than 100 ** boiling point is proposed. In the art concerned, although it became possible to attain the high degree of refractive index modulation by using

fluoride content polymer with a low refractive index, the concept applicable to the art using the polymer distributed to particle state without dissolving in a solvent used in this invention was

not shown at all. In order to use the fluoride content polymers of solvent fusibility, chemical

stability which the conventional fluorine system high molecular compound had, such as a

solvent-proof and chemical resistance, will be sacrificed, but, Like this invention, it becomes

possible by using the particle state polymers of solvent insolubility to aim at improvement in

chemical stability.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention provides the manufacturing method of a hologram using the photosensitive materials for holograms, the hologram recording medium, and it which crossed to the large wavelength area, are high sensitivity, and were excellent in chemical stability or an environmental capability-proof, and excellent in resolution, diffraction

[Means for Solving the Problem] This invention persons result in this invention, as a result of inquiring wholeheartedly in consideration of the above many points that the above-mentioned purpose should be attained. Namely, a polymer (A) in which this invention contains a fluorine atom, it consists of a solvent (D) which dissolves a compound (B) which has a functional group which can polymerize at least although a polymer (A) containing a photopolymerization initiator system (C) and a fluorine atom which are activated by exposure of a compound (B) and chemical action radiation which has a functional group which can polymerize is not dissolved, it distributes to particle state in a solution of a solvent (D) which dissolved a compound (B) which has a functional group in which a polymer (A) containing a fluorine atom can polymerize. They are the photosensitive materials for holograms which add a chain transfer agent (E) further to becoming photosensitive materials for holograms and these photosensitive materials for holograms, and are characterized by things, it is a hologram recording medium which carries out the stratification of these photosensitive materials for holograms on a substrate, and after [which twists this hologram recording medium to a laser beam] carrying out interference exposure, it is a manufacturing method of a hologram which has 0.005 or more refractive index modulation which performs exposure or heating by actinic rays. [0009] Hereafter, this invention is explained extensively. A fluorine atom content polymer (A) currently first distributed on particles in [of use] a solvent (D) by this invention is explained. A polymer of such a gestalt A micro gel and polymers microspheres, A polymer generally named generically polymer particles, such as an emulsion or non AKEUASU dispersion (NAD), is meant, and a unit which contains a fluorine atom especially in it means a polymer introduced by a certain method. For example, although a fluorine atom content polymer of organic solvent fusibility is used as dispersion stabilizer and a monomer is organic solvent soluble as a polymer which has such a gestalt, A monomer from which a polymer formed becomes insoluble can be used, and NAD etc. of a vinyl system polymer in which fluorine atom content polymers with good insolubility and dispersion stability were fixed by gel in this monomer in an organic solvent at a distributed registration bundle and this organic solvent can be shown. [0010] Fluorine atom content polymers which can be used in order to manufacture such NAD, Use a fluoroolefin as an essential ingredient and Alkyl vinyl ether, ant cyclic vinyl ether, it is a polymer of fusibility at an organic solvent which makes a copolymer component one sort or two sorts or more of unsaturated monomers chosen from hydroxyvinyl ether, an olefin, a halo olefin, unsaturated carboxylic acid, its ester, and carboxylic acid vinyl ester. Preferably, it is desirable for the weight average molecular weight to be 5,000 to 200,000, and for fluorine atom content to be 5 thru/or 70 % of the weight. [0011] As a fluoroolefin in fluorine atom content polymers, tetrafluoroethylene,

chlorotrifluoroethylene, and vinyl fluoridation, vinylidene fluoride, etc. are used. As alkyl vinyl ether which is other copolymer components, Ethyl vinyl ether, isobutylvinyl ether, n-butylvinyl ether, etc., As ant cyclic vinyl ether, cyclohexylvinyl ether and its derivative, As hydroxyvinyl ether, hydroxybutylvinyl ether etc., As an olefin and a halo olefin, ethylene, propylene, isobutylene, As carboxylic acid vinyl ester, VCM/PVC, a vinylidene chloride, etc. Vinyl acetate, As unsaturated carboxylic acid and its ester, n-butanolic acid vinyl etc. Acrylic acid (meta), Unsaturated carboxylic acid, such as crotonic acid, and (meta) methyl acrylate, (Meta) Ethyl acrylate, acrylic acid (meta) propyl, acrylic acid (meta) isopropyl, (Meta) The alkyl ester of C₄ of acrylic acid (meta), such as butyl acrylate, acrylic acid (meta) hexyl, acrylic acid (meta) octyl, and acrylic acid (meta) lauryl, 18 from C₁₈, hydroxyethyl (meta) acrylate, Hydroxy alkyl ester [of C₂ of acrylic acid (meta), such as hydroxypropyl (meta) acrylate, 8 from C₈] and N, and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, N, and N-diethylaminoethyl (meta) acrylate etc. are mentioned. These radical polymerization nature monomer may be independent respectively, or it may be used for two or more sorts, combining, It may substitute for this a part of monomer if needed with vinyl compounds, such as other radical polymerization nature monomers, for example, styrene, alpha-methylstyrene, vinyltoluene, and acrylonitrile (meta). It is usable as other monomer derivatives in a fluoroolefin of carboxylic acid group content, glycidyl group content vinyl ether, etc.

[0012] Graft-ization with a particulate material core part may be attained by introducing a polymerization nature double bond into such fluorine atom content polymers. As an introducing method of this polymerization nature double bond, a carboxylic acid group content monomer is used, for example as a copolymer component of fluorine atom content polymers, Although it can carry out by making a glycidyl group content unsaturated monomer, for example, glycidyl (meta) acrylate, allyl glycidyl ether, etc. react to this carboxyl group, It can carry out conversely also by making a glycidyl group content acrylic copolymer and a carboxyl group content unsaturated monomer react. Otherwise, such combination can consider an acid anhydride, a hydroxyl group and an acid anhydride, a sulfinyl group and an isocyanate group, a hydroxyl group, etc. General conditions from which an addition reaction occurs among such reactant group comrades are common knowledge, and conditions, such as temperature from which those reactions occur, can be changed according to a catalyst to be used. The above reactions enable it to introduce a polymerization nature double bond into fluorine atom content polymers. Although it is not indispensable in this invention to introduce a polymerization nature double bond into fluorine atom content polymers, by introducing a polymerization nature double bond. A covalent bond is formed between a polymer which forms particles, and fluorine atom content polymers which take charge of a function as dispersion stabilizer, and it becomes possible to aim at much more improvement in stability in inside of a solvent of a polymers dispersing

[0013]As an example of the fluorine atom content polymers, "Lumiflon" series (for example,

Lumiflon LF200, weight average molecular weight: about 50,000, Asahi Glass Co., Ltd. make) of organic solvent fusibility which has a hydroxyl group, for example is mentioned. In addition, fluorine atom content polymers of organic solvent fusibility are marketed from Daikin

Industries, LTD., Central Glass Co., Ltd., Penn Wall, etc., and these can also be used.

[0014]Manufacture of fluorine atom content polymers used in this invention is usually performed using a radical initiator. As an usable radical polymerization initiator, for example 2,2'-azobisisobutyronitrile, Peroxide system initiators, such as azo initiators, such as 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), benzoyl peroxide, lauryl peroxide, and tert-butyl peroxoate, are mentioned. Generally as a reaction form, an emulsion polymerization in inside of an aqueous medium and solution polymerization in inside of an organic solvent are adopted. However, in use of these fluorine atom content polymers, it is used in the state where it dissolved in an organic solvent, as dispersion stabilizer. As an organic solvent, it is usable in various solvents and usable in aromatic hydrocarbon, alcohols, ester species, ketone, and glycol ether. they use two or more sorts, these being independent or mixing them at a various rate -- straw matting can be carried out. Reaction temperature and reaction pressure are suitably chosen by a kind of polymerization initiator, a solvent kind, and reaction form.

[0015]At least one sort of radical polymerization nature monomers are made to polymerize in an organic fluid by making into dispersion stabilizer fluorine atom content polymers

manufactured by the method in a polymer containing a fluorine atom which is used by this invention and which was distributed by particle state in a solvent. Although a distributed

polymer particle generated by this polymerization does not dissolve substantially as an organic fluid used for this polymerization, An organic solvent of a fluorine atom content polymer solution which has the above-mentioned function as dispersion stabilizer, and a thing which

has the function to maintain the dispersibility of a polymer conjointly generated to particle state are chosen. As an example of this organic fluid, aliphatic hydrocarbon, such as hexane,

heptane, and octane, Aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, and xylene, an alcohol system, An ether system, an ester system, and ketones, for example, isopropyl alcohol, Butyl alcohol, isobutyl alcohol, octyl alcohol, cellosolve, ethylene glycol monobutyl ether, methyl ethyl ketone, Methyl isobutyl ketone, diisobutyl ketone, ethyl acyl ketone, Even if methyl hexyl ketone, ethyl butyl ketone, isobutyl acetate, isoamyl acetate, acetic acid acyl, 2-ethylhexyl acetate, etc. are mentioned and it uses these alone, respectively, two or more sorts can be mixed and can also use, but. Generally aliphatic hydrocarbon is made into a subject and what combined aromatic hydrocarbon, an alcohol system like the above, an ether system, an ester system, or ketones with this suitably. Trichlorofluoroethane, meta xylene hexafluoride, tetrachloro hexafluoro butane, etc. can be used as occasion

demands.

[0016]As a monomer made to polymerize by the bottom of existence of fluorine atom content polymers with a function as dispersion stabilizer described above and an organic fluid, if it is an unsaturated monomer of radical polymerization nature, there is no restriction in particular and various kinds of things can be used, but it will be as follows if the typical thing is illustrated.

(a) (meta) Acrylic ester; (meta) Methyl acrylate, (Meta) Ethyl acrylate, acrylic acid (meta)

propyl, acrylic acid (meta) isopropyl, (Meta) Butyl acrylate, acrylic acid (meta) hexyl, acrylic acid (meta) octyl, (Meta) Alkyl ester of C_4 of acrylic acid (meta), such as acrylic acid lauryl,

thru/or C_{18} , Alkenyl ester of C_2 of acrylic acid (meta), such as glycidyl (meta) acrylate and allyl (meta) acrylate, thru/or C_8 , Hydroxy alkyl ester of C_2 of acrylic acid (meta), such as

hydroxyethyl (meta) acrylate and hydroxypropyl (meta) acrylate, thru/or C_8 , Alkenyloxy alkyl

ester of C_3 of acrylic acid (meta), such as allyloxy ethyl (meta) acrylate, thru/or C_{18} , etc., Vinyl

aromatic compound; (b) Styrene, alpha-methylstyrene, vinyltoluene, (c) alpha, such as p-

KURORU styrene and vinylpyridine, beta-ethylenic unsaturated acid; (meta) acrylic acid and itaconic acid (d), others; (meta) Acrylonitrile, methyliso propenyl ketone, vinyl acetate, Vinyl

propionate, vinyl pivalate, etc. are mentioned.

[0017]A polymerization of the above-mentioned monomer is performed using a radical initiator. As an usable radical polymerization initiator, 2 and 2-azo-isobutyl-dinitrile, Azo initiators, such as 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), Peroxide system initiators, such as benzoyl peroxide, lauryl peroxide, and tert-butyl peroxoate, are mentioned, and, generally these polymerization initiators are used within the limits of 0.2 to 10 weight sections to monomer 100 weight section with which a polymerization is presented.

[0018]In manufacturing a polymer containing such a fluorine atom distributed by particle state in a solvent, it is convenient to use the amount of fluorine atom content polymers used with a function as the aforementioned dispersion stabilizer in 3 to 70% of the weight of the range to a total amount of a polymer which can be obtained. Concentration of a polymer containing a fluorine atom distributed by particle state in an organic fluid generally has 30 to 70% of the weight of a preferred range.

[0019]A range desirable as mean particle diameter of a polymer containing a fluorine atom used by this invention is 0.6 micrometer or less, and more desirable mean particle diameter is 0.2 micrometer or less. As the reason, are in charge of manufacturing a volume phase type reflection type hologram using a polymer of particle state in this invention, When carrying out two beam interference exposure with a parallel ray of laser shown in Drawing 1 and recording a diffraction pattern, an interval (d) of an interference fringe becomes narrow most, namely, that spatial frequency (resolution) becomes high, When both of the light flux enters in parallel

to a sensitive plate, it is at the time of conditions ($\theta_0=180$ degree and $\theta_R=0$ degree). In

this case, d is computed by formula (A).

[0020]

$$d = \frac{\lambda}{2n \cdot \sin \left(\frac{\theta_0 - \theta_R}{2} \right)} \quad \dots \text{式 (A)}$$

[0021]Here, it is $\theta_0=180$ degree and $\theta_R=0$ degree, and n shows the

general value 1.5 with a refractive index of a sensitization medium, and λ shows an oscillation wavelength (micrometer) of used laser. When the 441-nm light of helium-Cd laser of short wavelength is used for a laser light source, d is about 0.15 micrometer, and d is set to about 0.22 micrometer when the 676-nm light of Kr ion laser of long wavelength is used on the other hand. Therefore, in recording a pattern of such an interference fringe, it is desirable to use polymer particles which have particle diameter smaller than an interval of an interference fringe. It is also one of the reasons that light scattering may arise if particle diameter exceeds 0.8 micrometer from the wavelength range of 0.4 micrometer of visible light, and it may become causes, such as a white bluish mark.

[0022]Next, it illustrates about a compound (B) which has a functional group which can polymerize use by this invention. A compound which has an ethylenic unsaturated bond which can polymerize as a functional group as such a compound, or a compound which has an oxirane ring which can be polymerized can be shown. As a compound which has in detail an ethylenic unsaturated bond which can polymerize, A compound which has an acrylyl group or an allyl group (meta) which can carry out addition condensation with a free radical by which it is generated from a photoinitiator system in an operation of chemical action, A compound which has a vinyl ether group which can carry out addition condensation with acid (Lewis) by which it is generated from a photoinitiator system in an operation of chemical action radiation can be mentioned. An epoxy compound which can carry out cationic polymerization as a compound which has an oxirane ring which can polymerize with acid (Lewis) by which it is generated from a photoinitiator system in an operation of chemical action radiation can be

mentioned. [0023]In this invention, in order for interference exposure of a laser beam to attain the degree of refractive index modulation of 0.005 or more, it is important to devise suitably combination of a polymer which has a fluorine atom, and a compound which has a functional group which can be polymerized, and creating a hologram which has high diffraction efficiency by it begins, and it becomes possible. It is possible to specifically build combination shown below. that is, (1) A

fluorine atom. A combination (2) fluorine atom of a polymer and (1) which it has. A combination (3) fluorine atom of a polymer and (11) which it has. Compound chosen from a polymer which has a combination (4) fluorine atom of a polymer and (111) which it has, a polymer which has a combination (5) fluorine atom, (1V), (1), or (1V) A combination (6) fluorine atom with arbitrary mixtures. a polymer which it has, and compound chosen from (1) or (11) . (VI) a polymer which has a combination (7) fluorine atom, and ** chosen from (111) or (1V) combination of *** and (V) -- here, (1) thru/or (V), (1) inside of a compound which has an ethylenic unsaturation group which can polymerize, non halogen system aliphatic series combination inside of a compound which has an ethylenic unsaturation group and a sulfur atom in which a thing (11)

polymerization is possible, Non halogen system inside of a compound which has an ethylenic unsaturation group which has an aromatic ring or (and) halogen atom in intramolecular among compounds which have an ethylenic unsaturation group in which an aliphatic compound (111) polymerization is possible, and in which a compound (1V) polymerization is possible, intramolecular -- a sulfur atom -- and -- Among compounds which have an oxirane ring which has an aromatic ring or (and) a halogen atom, and in which a compound (V) polymerization is possible, Although a compound etc. which have an aromatic ring or (**) a halogen atom in intramolecular among compounds which have an oxirane ring in which a non halogen system aliphatic series system compound (VI) polymerization is possible can be shown, If it is the combination of a presentation which can attain the degree of refractive index modulation of 0.005 or more, it will not be limited to these. Hereafter, these compounds are illustrated in detail.

[0024]First, a non halogen system aliphatic series system compound is illustrated among compounds which have an ethylenic unsaturation group which can polymerize. As a monofunctional type, specifically Unsaturated acid compounds, such as acrylic acid (meta), itaconic acid, and maleic acid, Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, Isoamyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Isodecyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxybutyl (meta) acrylate, 2-ethoxyethyl (meta) acrylate, 2 (2-ethoxyethoxy) ethyl (meta) acrylate, n-butoxyethyl (meta) acrylate, morpholino ethyl (meta) acrylate, Which alkyl (meta) acrylate type, methoxy JIECHI (PURORI) RENGU recall (meta) acrylate, Methoxy TORIECHI (PURORI) RENGU recall (meta) acrylate, Methoxy acrylate, TETORAECHI (PURORI) RENGU recall (meta) acrylate, methoxy polyethylene (PURORI) RENGU recall (meta) acrylate, ethoxy JIECHI (PURORI) RENGU recall (meta) acrylate, Ethoxy TORIECHI (PURORI) RENGU recall (meta) acrylate, Alkoxy alkylene glycol (meta) acrylate types, such as ethoxy polyethylene (PURORI) RENGU recall (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, tetrahydro furil (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, dicyclopentaniyl(metha)acrylate, Tricyclo penta nil (meta) acrylate, dicyclopentadienyl (meta)

acrylate, Alicyclic (meta) acrylate types, such as Pina Nils (meta) acrylate, N and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, N, and N-diethylaminoethyl (meta) acrylate, (Meta) Functional group content (meta) acrylate, such as amine type (meta) acrylate, such as acrylamide and diacetone (meta) acrylamide, allyl (meta) acrylate, and glycidyl (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0025]As a polyfunctional mold, next, 1, 3-pro pansy ORUJl (meta) acrylate, 1, 4-butanediol di(metha)acrylate, 1,6-hexanediol di(metha)acrylate, Neopentyl glycol di(metha)acrylate, a bis(acryloxy neopentyl glycol)horse mackerel peat, A bis(meta-KURIROKISHI neopentyl glycol) horse mackerel peat, epichlorohydrin denaturation 1,6-hexanediol di(metha)acrylate : Nippon Kayaku Kaya Rudd R-167, hydroxy pivalate neopentyl glycol di(metha)acrylate, Caprolactone denaturation hydroxy pivalate neopentyl glycol di(metha)acrylate : Alkyl type (meta) acrylate, such as Nippon Kayaku Kaya Rudd HX series, Ethylene glycol di(metha)acrylate, diethylene GURIKORUJl (meta) acrylate, Triethylene glycol di(metha)acrylate, tetraethylene glycol di(metha)acrylate, poly ethylene glycol di(metha)acrylate, epichlorohydrin denaturation ethylene glycol di(metha)acrylate : Nagase DENAKORU DA(M)-811, Epichlorohydrin denaturation dieethylene GURIKORUJl (meta) acrylate : Nagase DENAKORU DA(M)-851, propyleneglycol di(meth) acrylate, Dipropylene GURIKORUJl (meta) acrylate, Tori propyleneglycol di(meth) acrylate, Tetra propyleneglycol di(meth) acrylate, poly propyleneglycol di(meth) acrylate, Epichlorohydrin denaturation pro RENGURIKORUJl (meta) acrylate : Alkylene glycol type (meta) acrylate, such as Nagase DENAKORU DA(M)-911, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, ditrimethylol pro pantry (meta) acrylate, A neopentyl glycol denaturation TORIMECHI roll pro pansy. (Meta) Acrylate : Nippon Kayaku Kaya Rudd R-604, ethyleneoxide denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate:Sartomer SR-454, IPA-310 by propylene oxide denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate:Nippon Kayaku, Epichlorohydrin denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate : Trimethylolpropane type (meta) acrylate, such as Nagase DA(M)-321, Penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetra (meta) acrylate, Stearic acid denaturation pentaerythritol di(metha) acrylate : Toagosei ARONIKKUSU M-233, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, Dipentaerythritolmonohydroxy penta (meta) acrylate, Alkyl modification dipentaerythritol poly (meta) acrylate : Nippon Kayaku Kaya Rudd D-310,320,330 etc., Caprolactone denaturation dipentaerythritol poly (meta) acrylate : Pentaerythritol type (meta) acrylate, such as Nippon Kayaku Kaya Rudd DPCA-20, 30, 60,120, GURISERORUJl (meta) acrylate, epichlorohydrin denaturation glycerol RUTORI (meta) acrylate : Glycerol type (meta) acrylate, such as Nagase DENAKORU DA(M)-314 and triglycerol di(meth)acrylate, JISHIKUROROPENTANIRUJl (meta) acrylate, Tricyclo penta NIRUJl (meta) acrylate, cyclo HEKISHIRUJl (meta) acrylate, Methoxy-ized cyclo HEKISHIRUJl (meta) acrylate : Alicyclic (meta) acrylate, such as Sanyo-Kokusaku Pulp CAM-200, Tris (acryloxyethyl) isocyanurate : Toagosei ARONIKKUSU M-315, tris

(methacryloxyethyl) isocyanurate, isocyanurate type (meta) acrylate, such as caprolactone denaturation tris (acryloxyethyl) isocyanurate and caprolactone denaturation tris (methacryloxyethyl) isocyanurate, etc. are mentioned.

[0026] A compound which contains a sulfur atom in intramolecular further among compounds which have an ethylenic unsaturation group which comprises only an aliphatic group, and which can be polymerized is illustrated. As a monofunctional type, for example, methoxy JIECHI (PUROP) RENGU recall thio (meta) acrylate, Methoxy TORIECHI (PUROP) RENGU recall thio (meta) acrylate, Methoxy TETORAECHI (PUROP) RENGU recall thio (meta) acrylate, Methoxy polyethylene (PUROP) RENGU recall thio (meta) acrylate, Ethoxy JIECHI (PUROP) RENGU recall thio (meta) acrylate, Ethoxy TORIECHI (PUROP) RENGU recall thio (meta) acrylate, Alkoxy alkylene glycol thio (meta) acrylate types, such as ethoxy polyethylene (PUROP) RENGU recall thio (meta) acrylate, Cyclohexylthio (meta) acrylate, tetrahydro furil thio (meta) acrylate, isobornyl thio (meta) acrylate, dicyclopentanyl thio (meta) acrylate, Alicyclic thio (meta) acrylate types, such as tricyclo penta nil thio (meta) acrylate, dicyclopentadienyl thio (meta) acrylate, and PINANIRUCHIO (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0027] As a polyfunctional mold, next, 1, 3-pro pansy ORUJICHIO (meta) acrylate, 1,4-butanediol dithio (meta) acrylate, 1,6-hexanediol dithio (meta) acrylate, Neopentyl glycol dithio (meta) acrylate, a bis(thio acryloxy neopentyl glycol)horse mackerel peat, A bis(thio meta-KURIROKISHI neopentyl glycol)horse mackerel peat, epichlorohydrin denaturation 1,6-hexanediol dithio (meta) acrylate, Hydroxy pivalate neopentyl glycol dithio (meta) acrylate, Alkyl type thio (meta) acrylate, such as caprolactone denaturation hydroxy pivalate neopentyl glycol dithio (meta) acrylate, Ethylene glycol dithio (meta) acrylate, diethylene-glycol dithio (meta) acrylate, Triethylene glycol dithio (meta) acrylate, tetraethylene glycol dithio (meta) acrylate, Polyethylene-glycol dithio (meta) acrylate, epichlorohydrin denaturation ethylene glycol dithio (meta) acrylate, Propylene glycol dithio (meta) acrylate, dipropylene glycol dithio (meta) acrylate, Tripropylene glycol dithio (meta) acrylate, tetrapropylene glycol dithio (meta) acrylate, Alkylene glycol type thio (meta) acrylate, such as polypropylene-glycol dithio (meta) acrylate and epichlorohydrin denaturation pro RENGU recall dithio (meta) acrylate, Trimethylolpropane TORICHIO (meta) acrylate, ditrimethylol pro pantry thio (meta) acrylate, Neopentyl glycol denaturation trimethylolpropanedithio (meta) acrylate, Ethyleneoxide denaturation trimethylolpropane TORICHIO (meta) acrylate, Propylene oxide denaturation trimethylolpropane TORICHIO (meta) acrylate, Trimethylolpropane type thio (meta) acrylate, such as epichlorohydrin denaturation trimethylolpropane TORICHIO (meta) acrylate, pentaerythritol TORICHIO (meta) acrylate, pentaerythritol tetra thio (meta) acrylate, Stearic acid denaturation pentaerythritol dithio (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexathio (meta)

acrylate, dipentaerythritolmonohydroxy pentathio (meta) acrylate, Alkyl modification dipentaerythritol polythio (meta) acrylate, Pentaerythritol type thio (meta) acrylate, such as caprolactone denaturation dipentaerythritol polythio (meta) acrylate, Glycerol dithio (meta) acrylate, epichlorohydrin denaturation glycerol TORICHIO (meta) acrylate, Glycerol type thio (meta) acrylate, such as triglycerol dithio (meta) acrylate, Dicyclopentanil dithio (meta) acrylate, tricyclo penta nil dithio (meta) acrylate, Alicyclic thio (meta) acrylate, such as cyclohexyldithio (meta) acrylate and methoxy-sized cyclohexyldithio (meta) acrylate, Tris (thio acryloxyethyl) isocyanurate, tris (thio methacryloxyethyl) isocyanurate, caprolactone denaturation tris (thio acryloxyethyl) isocyanurate, Isocyanurate type thio (meta) acrylate, such as caprolactone denaturation tris (thio methacryloxyethyl) isocyanurate, etc. are mentioned. It may be independent, or more than one may be mixed, and these may be used.

[0028]As a compound which has an aromatic ring or (and) a halogen atom in intramolecular among compounds which have an ethylenic unsaturation group, Styrene, such as styrene, alpha-methylstyrene, and 4-ME (d) TOKISHI styrene. Phenyl (meta) acrylate, 4-phenylethyl (meta) acrylate, 4-butoxycarbonylphenyl (meta) acrylate, 4-tert-butylphenyl (meta) acrylate, Benzyl (meta) acrylate, phenoxy (meta) acrylate, Phenoxy hydroxypropyl (meta) acrylate, 4-phenoxylethyl (meta) acrylate, 4-phenoxydiethylene glycol (meta) acrylate, 4-phenoxytetraethylene glycol (meta) acrylate, 4-phenoxyhexaethylene glycol (meta) acrylate, EO denaturation phenoxy-sized phosphoric acid (meta) acrylate, EO denaturation phthalic acid (meta) acrylate, 4-biphenyl (meta) acrylate, an aromatic polyhydroxy compound, for example, hydroquinone, resorcinol, catechol, or a poly (meta) acrylate compound, bisphenol A di(meth)acrylate, ECHI (PURORI) RENOKI side denaturation bisphenol acrylate, Bisphenol F di(meth)acrylate, ECHI (PURORI) RENOKI side denaturation bisphenol F di(meth)acrylate, Bisphenol S di(meth)acrylate, ECHI (PURORI) RENOKI side denaturation bisphenol S di(meth)acrylate, An acrylate compound which has aromatic groups, such as epichlorohydrin denaturation phthalic acid di(meth)acrylate (meta), p-chlorostyrene, p-bromostyrene, p-chlorophenoxyethyl (meta) AKURETO, p-bromophenoxyethyl (meta) AKURETO, trichloro FENORUECHI (PURORI) RENOKISHIDO denaturation (meta) acrylate, tetrachlorobisphenol A ECHI (PURORI) RENOKISHIDO denaturation di(meth)acrylate, tetrabromobisphenol A ECHI (PURORI) RENOKISHIDO denaturation di(meth)acrylate, Tetrachlorobisphenol S ECHI (PURORI) RENOKISHIDO denaturation di(meth)acrylate, the styrene which has the aromatic group replaced with a halogen atom with an atomic weight more than chlorine, such as tetrabromo bisphenol S ECHI (PURORI) RENOKISHIDO denaturation di(meth)acrylate, and (meta-) an acrylate compound. A vinyl compound which has hetero aromatic groups, such as N-vinylcarbazole and 3-ME (d) ****- N-vinylcarbazole, 3-

chloro-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-bromo-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, An acrylate compound (meta) etc. which were replaced with halogen atoms, such as 2,3-dichloropropyl (meta) acrylate, 2, and 3-dibromopropyl (meta) acrylate, are mentioned.

[0029] To intramolecular as an aromatic ring or (and) a halogen atom, and a compound that has a sulfur atom further at intramolecular, Phenylthio (meta) acrylate, 4-phenylethyl thio (meta) acrylate, 4-carbomethoxy phenylthio (meta) acrylate, 4-ethoxycarbonyl phenylthio (meta) acrylate, 4-butoxycarbonyl phenylthio (meta) acrylate, 4-tert-butyl phenylthio (meta) acrylate, Benzylthio (meta) acrylate, 4-phenoxydiethylene glycol thio (meta) acrylate, 4-phenoxytetraethylene glycol thio (meta) acrylate, 4-biphenylthio (meta) acrylate, an aromatic polyhydroxy compound, For example, dithio or polythio (meta) acrylate compounds, such as hydroquinone, resorcinol, catechol, and pyrogallol, Bisphenol A dithio (meta) acrylate, ECHI (PUROP) RENOKISHIDO side denaturation bisphenol A dithio (meta) acrylate, bisphenol F dithio (meta) acrylate, ECHI (PUROP) RENOKISHIDO side denaturation bisphenol F dithio (meta) acrylate, Bisphenol S dithio (meta) acrylate, RENOKI side denaturation bisphenol F dithio (meta) acrylate, Bisphenol S dithio (meta) acrylate, A thio (meta) acrylate compound which has aromatic groups, such as epichlorohydrin denaturation phthalic acid dithio (meta) acrylate, Trichloro FENORUECHI (PUROP) RENOKISHIDO denaturation thio (meta) acrylate, Tribromo FENORUECHI (PUROP) RENOKISHIDO denaturation thio (meta) acrylate, Tetrachlorobisphenol A ECHI (PUROP) RENOKISHIDO denaturation dithio (meta) acrylate, Tetrabromobisphenol A ECHI (PUROP) RENOKISHIDO denaturation dithio (meta) acrylate, Tetraclorobisphenol S ECHI (PUROP) RENOKISHIDO denaturation dithio (meta) acrylate, A thio (meta) acrylate compound, 3-chloro-2-hydroxypropyl thio (meta) acrylate which have the aromatic group replaced with a halogen atom with an atomic weight more than chlorine, such as tetrabromo bisphenol S ECHI (PUROP) RENOKISHIDO denaturation dithio (meta) acrylate, A thio (meta) acrylate compound etc.

which were replaced with halogen atoms, such as 3-bromo-2-hydroxypropyl thio (meta) acrylate, 2,3-dichloropropylthio (meta) acrylate, and 2,3-dibromopropyl thio (meta) acrylate, are mentioned.

[0030] A compound which polymerizes through ring breakage sigma bond cleavage as a compound which has an ethylenic unsaturated bond and in which addition condensation is possible is also mentioned. Such a compound A volume K.J.Ivin and on T. SAEUSA,

Elsevier, New York, Chapter 1 of 1984 "General Thermodynamics and Mechanistic Aspects of Ring-Opening Polymerization" -- the 1st page - the 82nd page, and chapter 2 "Ring Opening Polymerization via Carbon-Carbon Sigma Bond Cleavage" -- the 83rd page - the 119th page, W.J. J. Macromol. Sci.-Chem. of Bailey and others, A21 volume, J. Polym. Sci. of the 161st page - the 1639th page, 1984, I. Cho, and K-D. Ahn, and Polym. Lett. Ed. -- it is indicated in the 15th volume, the 751st page - the 753rd page, and 1977. As an example, vinylcyclopropane,

for example, 1,1-dicyano-2-vinylcyclopropane, 1,1-dichloro-2-vinylcyclopropane, the diethyl 2-vinylcyclopropane 1,1-dicarboxylate (EVCD), Ethyl-1-acetyl-2-vinyl-1-cyclopropane carboxylate (EAVC), ethyl-1-benzoyl-2-vinyl-1-cyclopropane carboxylate (EBVC), etc. are mentioned. It may be independent, or more than one may be mixed, and these may be used, and it may mix with the aforementioned (meta) acrylic compound or a vinyl compound, and they may use.

[0031] Although the above compound is a compound which can carry out addition condensation with a free radical by which it is generated from a photoinitiator system in an operation of a chemical action line, A compound which has not a radical polymerization but an ethylenic unsaturated bond which can carry out cationic polymerization with acid (Lewis) by which it is generated from a photoinitiator system can also be illustrated. For example, a compound containing a vinyl ether group which can polymerize as such a compound can be mentioned. As a concrete vinyl ether compound, for example Ethylene GURIGORU divinyl ether, Ethylene glycol monovinyl ether, propylene glycol divinyl ether, Propylene glycol monovinyl ether, neopentyl glycol divinylglycol, Neopentyl glycol monovinylglycol, glycerol divinyl ether, Glycerol RUTORI vinyl ether, trimethylolpropanemonovinyl ether, Trimethylolpropanedivinyl ether, trimethylolpropane TORIBI nil ether, a jig -- a lycée -- RORUTORI vinyl ether and sorbitol tetravinyl ether. Allyl vinyl ether, 2,2-bis(4-cyclohexanol) propane divinyl ether, 2,2-bis(4-cyclohexanol)trifluoropropane divinyl ether, 4-vinyl ether, styrene, hydroquinone divinyl ether, and phenylvinyl ether, Bisphenol A divinyl ether, p-tetrabromobisphenol A divinyl ether, bisphenol F divinyl ether, phenoxylethylene vinyl ether, p-bromophenoxyethylene vinyl ether, A compound which has a vinyl ether group by alkyl vinyl ether, such as which aryl vinyl ether and tert-butylvinyl ether, can be mentioned.

[0032] Next, an epoxy compound of an aliphatic series system is explained among compounds containing an oxirane ring which can polymerize. For example, ethylene glycol diglycidyl ether, containing an oxirane ring which can polymerize. For example, propylene glycol ethylene glycol monoglycidyl ether, Neopentyl glycol diglycidyl ether, Neopentyl glycol monoglycidyl ether, Glycerol diglycidyl ether, GURUSE roll triglycidyl ether, Trimethylolpropane diglycidyl ether, trimethylolpropane monoglycidyl ether, trimethylolpropane triglycidyl ether and a jig -- a lycée -- roll triglycidyl ether. Sorbitol tetraglycidyl ether, allyl glycidyl ether, 2-ethylhexyl glycidyl ether, vinylcyclohexene dioxide, 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxy cyclohexene ether, vinylcyclohexene dioxide, A bis(3,4-epoxycyclohexyl)horse mackerel peat, a bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)horse mackerel peat, 2,2-bis[4-(2,3-epoxy propoxy) cyclohexyl] propane, 2,2-bis[4-(2,3-epoxy propoxy) cyclohexyl] hexafluoropropane etc. can be mentioned.

[0033] An epoxy compound which has an aromatic ring or (and) a halogen atom among compounds containing an oxirane ring which can polymerize is explained. For example, styrene oxide, p-bromostyrene oxide, phenyl glycidyl ether, Bisphenol A-diglycidyl ether,

tetrapromobisphenol A-diglycidyl ether, bisphenol F-diglycidyl ether, 2-phenylethylene oxide, etc. can be mentioned.

[0034]Next, if it exposes to actinic rays used by this invention, a photopolymerization initiator system (C) which activates a polymerization of a compound (B) which has a functional group which can polymerize will be illustrated. By an interaction of at least one sort of sensitizer (b) which has absorption in a wavelength area over near-infrared rays as such a photopolymerization initiator system from ultraviolet, and sensitizer (b) exposed by active radiation. A compound system with which at least one sort of mixed stock or a sensitizer of initiator (**) which generates active species which induces a polymerization of a compound (B) which has one or more functional groups which can polymerize, and an initiator were united by ionic bond or a covalent bond can be mentioned.

[0035]The unsaturated ketone represented by a chalcone derivative, dibenzal acetone derivative, etc. as an example of sensitizer (b), for example, 1, 2-diketone derivative in which benzyl, camphor quinone, etc. are represented, A benzoin derivative, a fluorene derivative, a naphthoquinone derivative, an anthraquinone derivative, A xanthene derivative, a thioxanthene derivative, a xanthone derivative, a thioxan ion derivative, A coumarin derivative, a keto coumarin derivative, a thio keto coumarin derivative, a cyanine derivative, A keto cyanine derivative, a merocyanine derivative, an oxo Nord derivative, a styryl derivative, An acridine derivative, an azine derivative, a thiazine derivative, an oxazine derivative, An indoline derivative, an azulene derivative, an AZURENIUMU derivative, a SUKUWARIRIUMU derivative, A porphyrin derivative, a tetra benzoporphyrin derivative, a tetranaphthopoly FIRIN derivative, doria -- a reel methane porphyrin derivative, a tetraaza porphyrin derivative, and a phthalocyanine derivative. A naphthalocyanine derivative, a tetraaza porphyrine derivative, a tetrapyrrazino porphyrine derivative, a tetra kino KISARIRO porphyrine derivative, the Thet Rati Lynne derivative, an annulene derivative, a pyrylium derivative, a thio pyrylium derivative, They are mentioned by a pyran derivative, a spiro pyran derivative, a spiro oxazine derivative, a thiospiro pyran derivative, organic ruthenium complex, etc., and to others. Furthermore, volumes for Shin Ogawara, a "coloring matter handbook" (1986, Kodansha), Volumes for Shin Ogawara, "chemicals of functional dye" (1981, CMC), Coloring matter and a sensitizer given in volumes on Tadashi Ikemori 3 **, and "special function material" (1986, CMC), U.S. Pat. No. 3,652,275, U.S. Pat. No. 4,162,162, U.S. Pat. No. 4,268,667, U.S. Pat. No. 4,351,893, U.S. Pat. No. 4,454,218, U.S. Pat. No. 4,535,052, JP, 2-85858, A, JP, 2-216154, A, A compound which has absorption in wavelength of radiant rays, such as an unsaturation ketone system sensitizer of a statement, is mentioned to JP, 5-27436, A. These sensitizer (b)s may be used as two or more sorts of mixtures by arbitrary ratios if needed. In the case of anionic dyestuff like a xanthene derivative among these sensitizer (b)s, a thioxanthene derivative, or an oxo Nord derivative, An aryl diazonium cation, a diaryl iodonium cation, A triarylsulfonium cation, a

dialkyl phenacyl sulfonium cation, A dialkyl phenacyl sulfonium cation, an alkyl aryl phenacyl sulfonium cation, May be the compound in which onium cations, such as an alkyl aryl phenacyl sulfonium cation, a diaryl phenacyl sulfonium cation, or a diaryl phenacyl sulfonium cation, carried out the ionic bond, and, on the other hand, a cyanine derivative, a case of a cationic color like an AZURENINUM derivative, a pyrylium derivative, or a thio pyrylium derivative -- doria -- a compound which carried out the ionic bond may be sufficient as organic boric acid anions, such as a reel alkyl boron anion.

[0036]Next, a compound shown below can be illustrated as initiator (**). For example, annular ****- α -dicarbonyl compounds, such as 2,3-bornane dione (camphor quinone) and 2,2,5,5-tetramethyl tetrahydro 3,4-franc acid (imidazoletrione), Benzophenone, diacetyl, benzyl, MIHIRAZU ketone, a diethoxyacetophenone, ketone, such as 2-hydroxy-2-methylpropiohenone and 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone. Peroxides, such as benzoyl peroxide and di-tert-butyl peroxide, Aromatic carboxylic acid, such as diazonium salt, such as aryl diazonium, and N-phenylglycine, Xanthenes, such as 2-chloro thoxanthene and a 2,4-diethylthio xanthene. Diaryliodonium salt, sulfonium salt, triphenyl alkyl borate salt, a metal arene complex, screw imidazole derivatives, a poly halogenated compound, phenyliso oxazolone, benzoin ethyl ether, benzyl dimethyl ketal, etc. are raised. These

photopolymerization initiator systems (C) may be used as two or more sorts of mixtures by arbitrary ratios if needed. When a compound (B) which has especially one or more functional groups which can polymerize use by this invention has a different functional group in the intramolecular, or to mix and use a compound which has a different functional group, it is necessary to choose a photopolymerization initiator system according to those functional groups suitably.

[0037]As a desirable photopolymerization initiator, 2, such as British JP, 1388492,B and given in JP, 53-133428,A tris (trichloromethyl)-2, 4, and 6-triazine, 4, 6-substitution triazine compound, Organic peroxide, such as JP, 59-189340,A and 3,3',4,4'-tetra(tert-butylperoxy carbonyl) benzophenone given in JP, 60-76503,A, JP, 1-54440,A, the European Patent No. 109851, the European Patent No. 126712, and "a Journal OBU imaging science (J. Imag.Sci.)", The 30th volume, an iron arene complex given in the 174th page (1986), diphenyliodonium hexafluorophosphate, Diaryliodonium salt, such as JI (p-tolyl) iodonium hexafluorophosphate and diphenyliodoniumhexafluoroantimonate, Triphenylsulfoniumhexafluorophosphate, diphenylphenacyl sulfoniumhexafluoroantimonate, dimethylphenacyl sulfonium hexafluorophosphate, Sulfonium salt, such as benzyl-4-hydroxy phenylmethyl sulfoniumhexafluoroantimonate, Oxo sulfonium salt, such as TETORAFENIRU oxo sulfonium hexafluorophosphate, Iodonium organically boron complexes, such as diphenyliodonium (n-butyl) triphenyl borate given in JP, 3-704,A, Diphenylphenacyl sulfonium (n-butyl) triphenyl borate given in JP, 5-255347,A, Sulfonium organically boron complexes, such as



dimethylphenacyl sulfonium (n-butyl) triphenyl borate given in JP,5-213861,A, An iron arene organicity boron complex "ORUGANOMETARIKKUSU (Organometallics)", the 8th volume,

and given in the 2737th page (1989) etc. are mentioned.

[0038]Especially A trihalomethyl substitution-triazine compound, an iron arene complex, arene diazonium salt, Photopolymerization initiators, such as diaryliodonium salt, a triarylsulfonium salt, and dialkyl phenacyl sulfonium salt, can generate both a radical and acid by an interaction with a sensitizer in a photoexcited state.

[0039]Next, a chain transfer agent (E) of use by this invention is effective in order to raise diffraction efficiency of a hologram. As a desirable chain transfer agent, are thiols, and For example, 2-mercapto Benz oxazol, 2-mercapto Benz thiazole, 2-mercapto Benz imidazole, 4,4-Thiobis benzenethiol, p-bromobenzenethiol, Thiocyanuric acid, 1,4-bis(mercaptomethyl) benzene, p-toluene thiol, etc., Thiols given [USP / No. 4414312] in JP,64-13144,A, Disulfide given in JP,2-291561,A, thione given [USP / No. 3558322] in JP,64-17048,A, O-acyl thiohydronallium KISAMETO given in JP,2-291560,A and N-alkoxy pyridinethione, etc. are mentioned. The amount of chain transfer agent used has 1.0 - 30 preferred weight section to polymer (A) 100 weight section containing a fluorine atom.

[0040]Photosensitive materials for holograms of this invention to dispersion liquid of a polymer (A) which contains in a solvent a fluorine atom distributed to particle state. The mixture solution of a compound (B) which has one or more functional groups in which a photopolymerization initiator system (C), (sensitizer (**)) and initiator (**)), and a polymerization are possible, and also the chain transfer agent (E) is carried out, and it is used. Although there is no specific restriction in a compounding ratio of each above-mentioned ingredient, it is preferred to prepare concentration of a sensitizer so that transmissivity of light emitted from a light source with which an exposure is presented may be 1% or more. It is possible to add thermal polymerization inhibitor to photosensitive materials for holograms of this invention, in order to prevent a polymerization at the time of preservation. As an example, p-methoxy phenol, hydroquinone, alkylation hydroquinone, Catechol, tert-butylcatechol, phenothiazin, etc. can be raised and, as for these thermal polymerization inhibitors, it is preferred to be added in the range of 0.001 to 5 weight sections to compound 100 weight section which has an ethylenic unsaturated bond. [0041]According to the purpose, it may be further used for photosensitive materials for holograms of this invention, mixing with deoxidizers, such as phosphine, phosphonate, and phosphite, a reducing agent, an antihalation agent, a plasticizer, a levelling agent, an ultraviolet ray absorbent, a spray for preventing static electricity, etc. to them. Mixed use of the amines, such as triethanolamine, N,N-diethylaniline, and N-phenylglycine, may be carried out as an additive agent for promotion of a polymerization.

[0042]Among photosensitive materials for holograms of this invention, quantity occupied in photosensitive materials for holograms of a polymer (A) containing a fluorine atom except for a

solvent is 30 to 70 % of the weight preferably ten to 90% of the weight, in order to manufacture high diffraction efficiency, high resolution, and a hologram that has high transparency. The

amount of compound (B) used which has a functional group which can polymerize is 40 - 150 weight section preferably ten to 200 weight section to polymer (A) 100 weight section.

[0043]Sensitizer (**) is preferably used in the range of 0.5 - 15 weight section 0.1 to 30 weight section to polymer (A) 100 weight section containing a fluorine atom among

photopolymerization initiator systems (C) used with photosensitive materials for holograms of this invention. The amount used receives restriction with optical density of photosensitive layer thickness and this thickness. That is, it is preferred that optical density uses it in the range which does not exceed 2. Initiator (**) is preferably used in the range of 1 - 15 weight section 0.1 to 20 weight section to polymer (A) 100 weight section containing a fluorine atom.

[0044]On a substrate, an obtained sensitizing solution is applied in the shape of a coat, and is used as a recording medium for holograms. Although it is preferred to use 50 micrometers from 1 micrometer as thickness after desiccation as for thickness applied and the range of 4 to 20 micrometers is more preferred, the thickness, Relation between hologram demand

characteristics, such as diffraction efficiency or regenerated light half breadth, and the degree of refractive index modulation (delta n) or a hologram manufactured needs to set it as optimal thickness by any of a reflection type hologram or a transmission type hologram. The rationale is indicated by Bell.Syst.Tech.J. of H.Kogelnik work, the 48th volume, and the 2909th page (1969).

[0045]As a substrate, a glass plate, a polymethylmethacrylate board, a polycarbonate film, a triacetic acid cellulose film, or polyester film is mentioned. Protective films, such as polyvinyl alcohol, polyethylene terephthalate, polyolefine, polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, or a cellophane film, can be used providing them further. It can laminate on this hologram recording medium by pasting together spreading by solution states, electrostatic adhesion, lamination using an extruder, or a film that applied a binder to this protective film beforehand as the method of formation of a protective film. Thus, when using it, inserting a hologram recording medium into two substrates, it is required that at least one side should be optically transparent.

[0046]Next, a manufacturing method of a hologram which uses photosensitive materials for holograms of this invention is explained. That is, interference exposure is carried out in an optical system for reflection type hologram photography which showed a recording medium for holograms created by the method, for example in Drawing 1. Although it is possible to make manufacture of a hologram complete by such only hologram exposure, in order to promote further a polymerization of a compound (B) which has a functional group in which an unreacted polymerization is possible only by this hologram exposure and to aim at fixing, it is also possible to perform heating or (and) full exposure processing. The hologram characteristic is

not spoiled even if it performs such processing. As a heat source for heat-treatment, although heat circle method oven or a heating roller is generally used suitably, it is not limited to this. Although there is no limitation in particular in heat-treatment temperature, in consideration of the heat resistance of a compound (B) which has a polymer (A) and one or more functional groups which can be polymerized containing the heat resistance of a used substrate, and a fluorine atom in photosensitive materials for holograms in this invention, it is necessary to choose suitable temperature conditions. Usually, it is for 40 to 150 °C.

[0047]As a light source used for full exposure, it is also possible visible light, such as a carbon arc, a high-pressure mercury-vapor lamp, a xenon lamp, a metal halide lamp, a fluorescent lamp, a tungsten lamp, etc. besides visible light laser, and (or) ultraviolet radiation, and to use an electron beam further.

[0048]

[Function]In the polymer (A) in which the photosensitive materials for holograms of this invention contain a fluorine atom, the compound (B) which has a functional group which can be polymerized, and the constituent which reaches a photopolymerization initiator system (C) and comprises a solvent (D), The polymer (A) containing a fluorine atom distributes to particle state in a solution. In the interference exposure of the high laser light source of coherent nature as shown in Drawing 1, the interference pattern according to the above mentioned formula (A) is formed into this recording medium using the recording medium for holograms produced by forming these photosensitive materials as a film on a substrate. Then, in the strong part of interference action, a radical (and acid) occurs from this photopolymerization initiator system, and the polymerization reaction of the compound (B) which has a functional group which can polymerize is induced by operation of light. On the other hand, in the low part of interference action, such a polymerization reaction is not induced but the density gradient produced by the volumetric shrinkage accompanying a polymerization reaction is formed by both parts. In order that the compounds (B) in which an unreacted polymerization is possible may gather by diffusion, density will go up to the strong part of interference action further, refractive index difference with the low part of interference action will be expanded to it, and the hologram by refractive index modulation is formed in it. Harder [which is a coat which is considering it as the using-polymer (A) of particle state feature especially in this invention, and is formed from the polymer of particle state], Compared with the usual high polymer binder of solvent solubility, the diffusion in the coat of the compound (B) which carries out the functional group which can polymerize becomes easy, and said effect is imagined to have become remarkable. Although the reason is not in **, the comparatively small domain of the density formed by a particle comrade's weld is imagined to be a thing used as the course for polymerization diffusion of the compound (B) which has a functional group which can polymerize.

[0049]By choosing positively the combination from which the refractive index of the polymer

(A) and the compound (B) which has a functional group which can be polymerized which are used in this invention differs on the other hand, it becomes possible to raise the refractive-

index-modulation effect furthermore, and the effect is interpreted as having become remarkable at the time of the combination which shows the degree of refractive index modulation of 0.005 or more. Only in combination with the compound (B) which has a functional group which such combination polymerizes [a polymer (A) and], it can realize, also when the compound (B) which has a functional group which can polymerize two or more kinds from which a refractive index differs mutually is combined, and the effect becomes still more remarkable when a difference has mutually in reactivity a compound (B) which has the

functional group which was used in that case, and which can be polymerized. Namely, such composition, (1) A fluorine atom. The combination (2) fluorine atom of the polymer and (1) which it has. The combination (3) fluorine atom of the polymer and (11) which it has. A combination (6) fluorine atom with the arbitrary mixtures of the compound chosen from the polymer, (1), or (1V) which has a combination (5) fluorine atom of the polymer and (1V) which have a combination (4) fluorine atom of the polymer and (111) which it has. the combination of the polymer which it has, the compound chosen from (1) or (11), the polymer which has the combination (7) fluorine atom, (VI), the compound chosen from (111) or (1V), and (V) -- here, (1) Or the inside of the compound which has an ethylenic unsaturation group which (V) can (1)

polymerize, The inside of the compound which has the ethylenic unsaturation group and sulfur atom in which a non halogen system aliphatic compound (II) polymerization is possible, Non halogen system inside of the compound which has an ethylenic unsaturation group which has an aromatic ring or (and) a halogen atom in intramolecular among the compounds which have an ethylenic unsaturation group in which an aliphatic compound (III) polymerization is possible, and in which a compound (IV) polymerization is possible, The inside of the compound which has an oxirane ring which has a sulfur atom and an aromatic ring, or (and) a halogen atom in intramolecular, and in which a compound (V) polymerization is possible, it is a compound which has an aromatic ring or (and) a halogen atom in intramolecular among the compounds which have an oxirane ring in which a non halogen system aliphatic series system compound (VI) polymerization is possible.

[0050]

[Example]Based on an example, this invention is explained more to details below. In each following example, especially, a part expresses a weight section, as long as there is no notice. [0051]Manufacture of the particle state dispersion liquid (A) of the polymer containing example of manufacture 1 fluorine atom Heptane 102 Part N-butyl acetate 8 part Lumillon LF200 (60-% of the weight xylene solution) 108 Teach a part into a flask and heating flowing back is carried out, A following monomer and polymerization initiator were dropped over 3 hours, and 26 copies of n-butyl acetate was added after 2 more hour aging.

Styrene 15 Part Methyl methacrylate 40 Part Acrylonitrile 30 part 2-hydroxyethyl methacrylate 15 Part Tert-butyl peroxy-2-ethylhexanoate The nonvolatile matter of the obtained dispersion liquid (A) 1.5 copies 48%, it was 0.15 micrometer in particle diameter of a polymer. [0052] Manufacture of the particle state dispersion liquid (B) of the polymer containing example of manufacture 2 fluorine atom Heptane 102 Part N-butyl acetate 8 part Lumiflon LF200 (60% of the weight xylene solution) 108 Teach a part into a flask and heating flowing back is carried out, A following monomer and polymerization initiator were dropped over 3 hours, and 26 copies of n-butyl acetate was added after 2 more hour aging. Styrene 15 Part The methyl methacrylate 40. Part 2-hydroxyethyl methacrylate 15 Part Guru SHIIRU methacrylate 25 copies Methacrylic acid 5 part Tert-butyl peroxy-2-ethylhexanoate The nonvolatile matter of the dispersion liquid (A) obtained 1.5 copies was 0.12 micrometer in particle diameter of a polymer 48%. [0053] Example of manufacture 3 fluorine atom. Manufacture of the particle state dispersion liquid (C) of the polymer to contain Lumiflon LF400 (5 or 50 % of the weight of acid value xylene solution) 200 Part Guru SHIIRU methacrylate 0.8 Part 4-tert-butylpyrocatechol 0.02 copy Dimethylamino ethanol 0.1 a part. Taught into the flask and performed heating flowing back for 5 hours, it was made to react until resin acid value was set to 0.02, and the copolymeric double bond was introduced into the dispersion stabilizer chain. It was made for the introduction amount of a double bond to become less than one per chain. Subsequently, above-mentioned reaction mixture 130 Part Heptane 80 Part N-butyl acetate Eight copies are taught into a flask, heating flowing back was carried out, a following monomer and polymerization initiator were dropped over 3 hours, and 26 copies of n-butyl acetate was added after 2 more hour aging.

layer, and it was laminated to it. Hologram exposure by 2 light-flux interference was performed using the optical system for reflection type hologram creation shown in this recording medium for holograms at drawing 1. As laser, the 488-nm light of Ar ion laser was used at that time. Subsequently, 1 hour was neglected in 100 ° oven, subsequently full exposure of this sensitive plate that carried out hologram exposure was carried out with Xe lamp of 500W, and fixing treatment was carried out.

[0056]The diffraction efficiency of the hologram produced by making it above was measured with the product ARTrmade from Jasco Industry25C type spectrophotometer. This device can install a photograph millimeter with a 3-mm-wide slit on the circumference with a radius [centering on a sample] of 20 cm. 0.3-mm-wide monochromatic light was entered into the sample at the angle of 45 degrees, and the diffracted light from a sample was detected. The ratio of the biggest value except regular reflection light and a value when a sample is not placed but direct incident light is received was made into diffraction efficiency. The result of the obtained hologram characteristic was collectively shown in Table 2. The degree of refractive index modulation (delta n) was computed using the following formula.

$$\Delta n = \frac{\lambda \cdot \tan h^{-1}(\eta_{12}) \cdot \cos \theta}{\pi \cdot d}$$

(Here, as for lambda, irradiation wave length and eta express diffraction efficiency, d expresses thickness, and theta expresses 45 degrees.)

[0057]The result when all of DCPDA of 50 copies in example 2 Example 1 were changed into dimethylol tricyclodecane dithio acrylate (DCPDSA) and also it was operated by the same method as Example 1 was summarized in Table 2, and was shown.

[0058]The result when DCPDA of 50 copies in example 3 Example 1 was changed into DCPDA of 25 copies and neopentyl glycol diacrylate (NPGDA, the Aranakavillage chemicals company make) of 25 copies and also it was operated by the same method as Example 1 was summarized in Table 2, and was shown.

[0059]DCPDA of 50 copies in example 4 Example 1 DCPDA of 25 copies, The result when it changed into 2-(2-hydroxy-1,1, - dimethylethyl)-5-ethyl-5'-hydroxymethyl-1,3-dioxane diacrylate (R-604, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of 25 copies and also was operated by the same method as Example 1 was summarized in Table 2, and was shown.

[0060]DCPDA of 50 copies in example 5 Example 1 The dicyclopentanil oxy acrylate (DCPA, Hitachi Chemical tan krill FA-513A) of 25 copies, The result when it changed into ethyleneoxide denaturation bisphenol A diacrylate (BP-4EA, product made from the Kyoishihats and oils) of 25 copies and also was operated by the same method as Example 1 was summarized in Table 2, and was shown.

[0061]The result when DCPDA of 50 copies in example 6 Example 1 was changed into

DCPDA of 25 copies and phenoxy ethyl acrylate (POEA, OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY make: screw coat #192) of 25 copies and also it was operated by the same method as Example 1 was summarized in Table 2, and was shown.

[0062]The result when DCPDA of 50 copies in example 7 Example 1 was changed into DCPDA of 25 copies and the ethoxylation tribromophenyl acrylate (the Aranaka village chemicals company make: NK ester 530A) of 25 copies and also it was operated by the same method as Example 1 was summarized in Table 2, and was shown.

[0063]The result when DCPDA of 50 copies in example 8 Example 1 was changed into DCPDA of 25 copies and the phenoxyethylthio acrylate (POESA) of 25 copies and also it was operated by the same method as Example 1 was summarized in Table 2, and was shown.

[0064]The result when all of DCPDA of 50 copies in example 9 Example 1 were changed into POEA and also it was operated by the same method as Example 1 was summarized in Table 2, and was shown.

[0065]
[Table 1]

実施例	重合可能な官能基を有する化合物 (重量部)	連鎖移動剤 (重量部)	増感剤 (重量部)	開始剤 (重量部)
1	DCPDA (50)	なし	KCD (0.5)	DP1 (2)
2	DCPDSA (50)	なし	KCD (0.5)	DP1 (2)
3	DCPDA (25)+NPGDA (25)	なし	KCD (0.5)	DP1 (2)
4	DCPDA (25)+R604 (25)	なし	KCD (0.5)	DP1 (2)
5	FA513A (25)+BP-4EA (25)	なし	KCD (0.5)	DP1 (2)
6	DCPDA (25)+POEA (25)	なし	KCD (0.5)	DP1 (2)
7	DCPDA (25)+530A (25)	なし	KCD (0.5)	DP1 (2)
8	DCPDA (25)+POESA (25)	なし	KCD (0.5)	DP1 (2)
9	POEA (50)	なし	KCD (0.5)	DP1 (2)

*フッ素原子を含有する高分子重合体は、製造例 1 にて得られた化合物 (48重量部) を使用した。

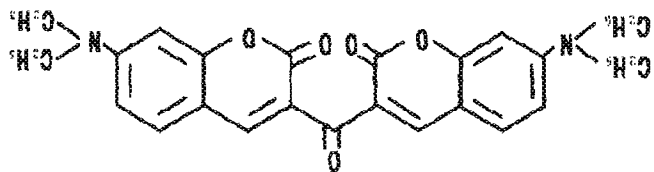
[0066]
[Table 2]

実施例	照射波長 (nm)	露光量 (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	屈折率変動度 (×100)	714nm の波長 (nm)
1	488	2.0	1.5	7.0	0.89	48.7
2	488	3.0	1.5	7.2	0.92	48.7
3	488	2.0	1.5	6.3	0.79	48.8
4	488	2.0	1.5	7.0	0.89	48.8
5	488	2.5	1.5	8.2	1.10	48.7
6	488	2.5	1.5	8.7	1.23	48.7
7	488	3.0	1.5	7.5	0.96	49.0
8	488	2.5	1.5	7.0	0.89	48.9
9	488	3.5	1.5	7.7	1.00	49.0

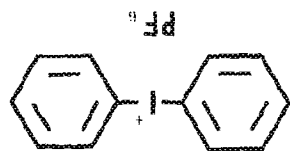
[0067]

[Formula 1]

(KCD)



(DP1)



[0068] The result when the sensitizing solution which was adjusted further in addition to [five copies of 2-mercapto benzoxazole (MBO)] each sensitizing solution in ten to example 18 Examples 1-9 was used as a chain transfer agent and also it was operated like Examples 1-9 was summarized in Table 4, and was shown.

[0069]

[Table 3]

実施例	重合可能な官能基を有する化合物 (重量部)	連鎖移動剤 (重量部)	増感剤 (重量部)	開始剤 (重量部)
-----	-----------------------	-------------	-----------	-----------

10	DCPDA (50)	MBO (5)	KCD (0.5)	DP1 (2)
11	DCPDA (50)	MBO (5)	KCD (0.5)	DP1 (2)
12	DCPDA (25)+NPGDA (25)	MBO (5)	KCD (0.5)	DP1 (2)
13	DCPDA (25)+R604 (25)	MBO (5)	KCD (0.5)	DP1 (2)
14	FA513A (25)+BP-4EA (25)	MBO (5)	KCD (0.5)	DP1 (2)
15	DCPDA (25)+POEA (25)	MBO (5)	KCD (0.5)	DP1 (2)
16	DCPDA (25)+530A (25)	MBO (5)	KCD (0.5)	DP1 (2)
17	DCPDA (25)+POESA (25)	MBO (5)	KCD (0.5)	DP1 (2)
18	POEA (50)	MBO (5)	KCD (0.5)	DP1 (2)

*7、素原子を含有する高分子重合体は、製造例1にて得られた化合物 (48重量部) を使用した。

[0070]

[Table 4]

実施例	照射波長 (nm)	露光量 (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	屈折率変動度 (×100)	714nmの波長 (nm)
10	488	30	16	73	0.87	489
11	488	40	16	75	0.90	489
12	488	30	16	68	0.80	490
13	488	30	16	75	0.90	490
14	488	35	16	87	1.15	489
15	488	35	16	92	1.33	489
16	488	40	16	80	0.99	492
17	488	35	16	73	0.87	491
18	488	45	16	80	0.99	492

[0071] Changed DCPDA of 50 copies in example 19 Example 1 into BP-4EA of 25 copies, and 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxy cyclohexene carboxylate (ERL4221, made in Union Carbide) of 25 copies, and also. The result when it was operated by the same method as Example 1 was summarized in Table 6, and was shown.

[0072] The result when DCPDA of 50 copies in example 20 Example 1 was changed into DCPA of 25 copies and bisphenol F diglycidyl ether (Epicat 807, oil recovery shell epoxy company make) of 25 copies and also it was operated by the same method as Example 1 was summarized in Table 6, and was shown.

[0073] The result when DCPDA of 50 copies in example 21 Example 1 was changed into DCPDA of 25 copies and p-bromo phenyl glycidyl ether (PGE-Br) of 25 copies and also it was operated by the same method as Example 1 was summarized in Table 6, and was shown.

[0074] The result when DCPDA of 50 copies in example 22 Example 1 was changed into phenoxethylene vinyl ether (POVE) and also it was operated by the same method as Example 1 was shown in Table 6.

[0075]
[Table 5]

実施例	重合可能な官能基を有する化合物 (重量部)	連鎖移動剤 (重量部)	増感剤 (重量部)	開始剤 (重量部)
19	BP-4EA(25)+ERL4221(25)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)
20	DCPA(25)+EP807(25)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)
21	DCPDA(25)+PGE-Br(25)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)
22	POVE(25)	なし	KCD(0.5)	DP1(2)

*7、素原子を含有する高分子重合体は、製造例1にて得られた化合物 (48重量部) を使用した。

[0076]
[Table 6]

実施例	照射波長 (nm)	露光量 (mJ/cm ²)	膜厚 (nm)	回折効率 (%)	屈折率変動度 (×100)	714nm波長 (nm)
19	488	30	15	81	1.23	487
20	488	35	15	60	0.76	487
21	488	25	15	68	0.86	488
22	488	40	15	77	1.00	488

[0077] The result when changed KCD of 0.5 copy in example 23 Example 10 into trisbipyridine ruthenium hexafluorophosphate (Ru complex) of 1.0 copy, and the 441-nm light of helium-Cd laser was used for the light source and also it was operated by the same method as Example 10 was summarized in Table 8, and was shown.

[0078] The result when KCD of 0.5 copy in example 24 Example 10 was changed into the thioxanthene derivative (TXD) of 0.5 copy and also it was operated by the same method as Example 10 was summarized in Table 8, and was shown. [0079] The result when KCD of 0.5 copy in example 25 Example 1 was changed into the merocyanine derivative (MCD) of 0.3 copy and also it was operated by the same method as Example 10 was summarized in Table 8, and was shown.

[0080] The result when KCD of 0.5 copy in example 26 Example 10 was changed into the unsaturation ketone derivative (DEAW) of 0.5 copy and also it was operated by the same method as Example 10 was summarized in Table 8, and was shown. [0081] The result when

changed KCD of 0.5 copy in example 27 Example 10 into the phthalocyanine derivative (PCD) of 0.2 copy, and the 676-nm light of Kr ion laser was used for the light source and also it was operated by the same method as Example 10 was summarized in Table 8, and was shown.

[0082] About KCD of 0.5 copy in example 28 Example 10, it is a tetra benzoporphyrin derivative (the result when changed into TBPd, and the 633-nm light of helium-Ne laser was used for the light source and also it was operated by the same method as Example 10 was summarized in Table 8, and was shown.) of 0.2 copy.

[0083] The result when changed KCD of 0.5 copy in example 29 Example 10 into the tetrapyrano porphyrine derivative (TPZD) of 0.5 copy, and the 633-nm light of helium-Ne laser was used for the light source and also it was operated by the same method as Example 10 was summarized in Table 8, and was shown.

[0084]

[Table 7]

[0086]
[Formula 2]

実施例	照射波長 (nm)	露光量 (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	屈折率変動度 (×100)	711nm波長 透過率 (nm)
23	441	30	16	67	0.72	440
24	488	45	16	70	0.83	487
25	488	50	16	66	0.78	487
26	488	35	16	72	0.86	487
27	676	30	16	77	1.30	675
28	633	10	16	75	1.17	633
29	633	35	16	72	1.11	633

[0085]
[Table 8]

実施例	重合可能な 官能基を有 する化合物 (重量部)	連鎖移動剤 (重量部)	増感剤 (重量部)	開始剤 (重量部)
23	DCPDA(50)	MB0(5)	Ru錯体(1.0)	DP1(2)
24	DCPDA(50)	MB0(5)	TXD(0.5)	DP1(2)
25	DCPDA(50)	MB0(5)	MCD(0.3)	DP1(2)
26	DCPDA(50)	MB0(5)	DEAW(0.5)	DP1(2)
27	DCPDA(50)	MB0(5)	PCD(0.2)	DP1(2)
28	DCPDA(50)	MB0(5)	TBPD(0.2)	DP1(2)
29	DCPDA(50)	MB0(5)	TPZD(0.5)	DP1(2)

*フッ素原子を含む高分子重合体は、製造例1にて得られた化合物
(48重量部)を使用した。

[0090]The result when DPI of two copies in example 32 Example 10 was changed into N-phenylglycine (NPG) of two copies and also the same operation as Example 10 was carried out was summarized in Table 10, and was shown.

[0091]The result when DPI of two copies in example 33 Example 10 was changed into the arene complex (IRGACURE 261:IRG261) of two copies and also the same operation as Example 10 was carried out was summarized in Table 10, and was shown.

[0092]The result when DPI of two copies in example 34 Example 10 was changed into the dimethylphenacyl SURUHONIMUTORIFENIRUBUCHIRU borate (DMPSB) of two copies and also the same operation as Example 10 was carried out was summarized in Table 10, and was shown.

[0093]The result when DPI of two copies in example 35 Example 10 was changed into the tetrabutylammonium triphenylbutyl borate (TBAB) of two copies and also the same operation as Example 10 was carried out was summarized in Table 10, and was shown.

[0094]The result when DPI of two copies in example 36 Example 10 was changed into the diphenylphenacyl sulfonium TORIFENIRUBUCHIRUBORETO (DPPSB) of two copies and also the same operation as Example 10 was carried out was summarized in Table 10, and was shown.

[0095]The result when DPI of two copies in example 37 Example 10 was changed into the iron arene triphenylbutyl borate (FeAB) of two copies and also the same operation as Example 10 was carried out was summarized in Table 10, and was shown.

[0096]The result when DPI of two copies in example 38 Example 10 was changed into the diphenyliodonium triphenylbutyl borate (DPIB) of two copies and also the same operation as Example 10 was carried out was summarized in Table 10, and was shown.

[Table 9]
[0097]

実施例	重合可能な官能基を有する化合物 (重量部)	連鎖移動剤 (重量部)	増感剤 (重量部)	開始剤 (重量部)
-----	-----------------------	-------------	-----------	-----------

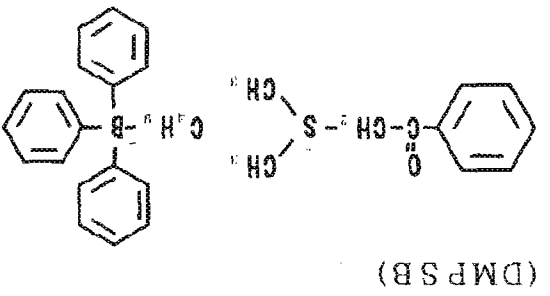
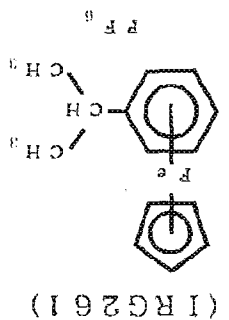
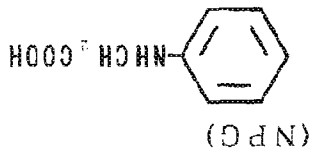
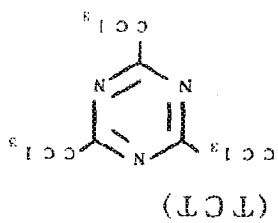
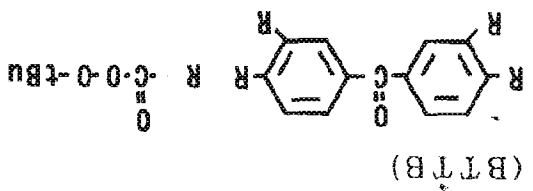
3 0	DCPDA (50)	MBO (5)	KCD (0.5)	BTB (2)
3 1	DCPDA (50)	MBO (5)	KCD (0.5)	TCT (2)
3 2	DCPDA (50)	MBO (5)	KCD (0.5)	NPG (2)
3 3	DCPDA (50)	MBO (5)	KCD (0.5)	IRG261 (2)
3 4	DCPDA (50)	MBO (5)	KCD (0.5)	DMPSB (2)
3 5	DCPDA (50)	MBO (5)	KCD (0.5)	TBAB (2)
3 6	DCPDA (50)	MBO (5)	KCD (0.5)	DPPSB (2)
3 7	DCPDA (50)	MBO (5)	KCD (0.5)	FeAB (2)
3 8	DCPDA (50)	MBO (5)	KCD (0.5)	DPIB (2)

*7、素原子を含有する高分子重合体は、製造例 1 にて得られた化合物 (48 重量部) を使用した。

[0098]
[Table 10]

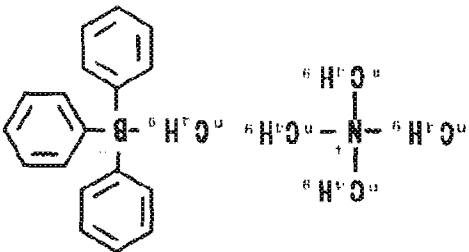
実施例	照射波長 (nm)	露光量 (mJ/cm ²)	膜厚 (nm)	回折効率 (%)	屈折率変動度 (×100)	710nmの波長 (nm)
30	488	30	16	73	0.87	487
31	488	30	16	73	0.87	487
32	488	50	16	70	0.83	487
33	488	30	16	72	0.86	487
34	488	25	16	75	0.90	487
35	488	35	16	73	0.87	487
36	488	25	16	72	0.86	487
37	488	25	16	75	0.90	487
38	488	15	16	73	0.87	487

[0099]
[Formula 4]

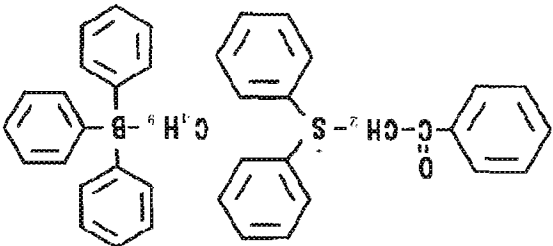


[0100]
[Formula 5]

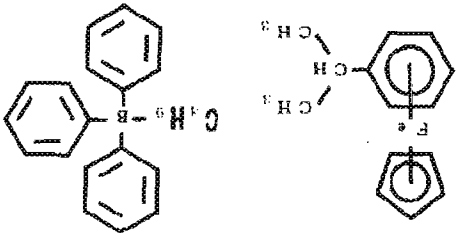
(TBA B)



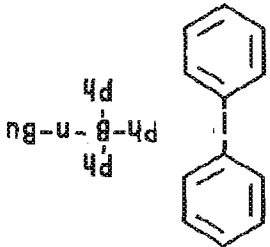
(DPS B)



(FA B)



(DPI B)



[0101]The result when KCD of 0.5 copy in example 39 Example 34 was changed into the cyanine derivative (CyD) of 0.3 copy and also the same operation as Example 34 was carried out was summarized in Table 12, and was shown.

[0102]The result when KCD of 0.5 copy in example 40 Example 34 was changed into the styryl derivative (StyD) of 0.3 copy and also the same operation as Example 34 was carried out was summarized in Table 12, and was shown.

[0103]The result when KCD of 0.5 copy in example 41 Example 34 was changed into the

pyriliuim derivative (PyD) of 0.5 copy and also the same operation as Example 34 was carried out was summarized in Table 12, and was shown.

[0104]The result when KCD of 0.5 copy in example 42 Example 34 was changed into the thia pyriliuim derivative (TPyD) of 0.3 copy and also the same operation as Example 34 was

carried out was summarized in Table 12, and was shown.

[0105]The result when changed KCD of 0.5 copy in example 43 Example 34 into the SUKUWARIRIUMU derivative (SqD) of 0.3 copy, the 633-nm light of helium-Ne laser was used for the light source and also it was operated by the same method as Example 34 was

summarized in Table 12, and was shown.

[0106]The result when changed KCD of 0.5 copy in example 44 Example 34 into the AZURENIUMU derivative (AZD) of 0.4 copy, and the 633-nm light of helium-Ne laser was used for the light source and also it was operated by the same method as Example 34 was summarized in Table 12, and was shown.

[0107]The result when changed the photopolymerization initiator system in example 45

Example 34 into the eosine Y organicity iodonium complex (EY-DPI) of 1.5 copies, and the

514-nm light of Ar ion laser was used for the light source and also it was operated by the same method as Example 34 was summarized in Table 12, and was shown.

[0108]The result when changed the photopolymerization initiator system in example 46

Example 34 into the AZURENIUMU organicity boron complex (AZB) of 1.5 copies, and the

647-nm light of Kr ion laser was used and also it was operated by the same method as

Example 34 was summarized in Table 12, and was shown.

[0109]

[Table 11]

実施例	重合可能な官能基を有する化合物 (重量部)	連鎖移動剤 (重量部)	増感剤 (重量部)	開始剤 (重量部)
3 9	DCPDA (50)	MB0 (5)	CyD (0. 3)	DMP SB (2)
4 0	DCPDA (50)	MB0 (5)	StyD (0. 3)	DMP SB (2)
4 1	DCPDA (50)	MB0 (5)	PyD (0. 5)	DMP SB (2)
4 2	DCPDA (50)	MB0 (5)	TPyD (0. 3)	DMP SB (2)
4 3	DCPDA (50)	MB0 (5)	SqD (0. 3)	DMP SB (2)
4 4	DCPDA (50)	MB0 (5)	AzD (0. 4)	DMP SB (2)
4 5	DCPDA (50)	MB0 (5)	EY-DPI (1. 5)	
4 6	DCPDA (50)	MB0 (5)	AzB (1. 5)	

*フッ素原子を含有する高分子重合体は、製造例 1 にて得られた化合物 (4 8 重量部) を使用した。

[0110]

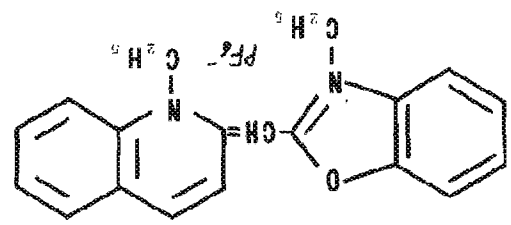
[Table 12]

実施例	照射波長	露光量	膜厚	回折効率	回折効率 (×100)	744nmの波長
39	488	25	16	71	0.84	487
40	488	25	16	73	0.87	487
41	488	20	16	73	0.87	487
42	488	15	16	76	0.92	487
43	633	35	16	71	1.10	631
44	633	30	16	72	1.11	631
45	514	35	16	70	0.88	514
46	647	35	16	72	1.14	646

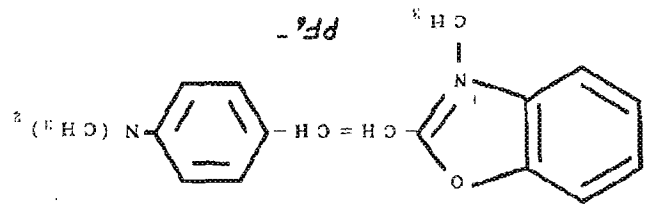
[0111]

[Formula 6]

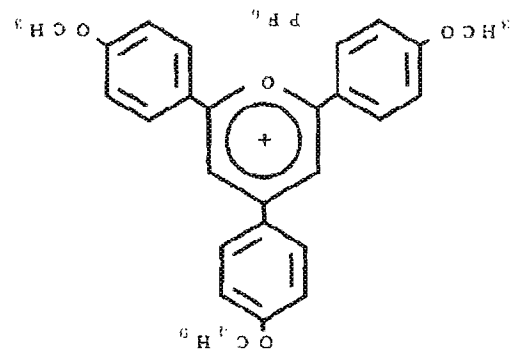
(C y D)



(S t y D)



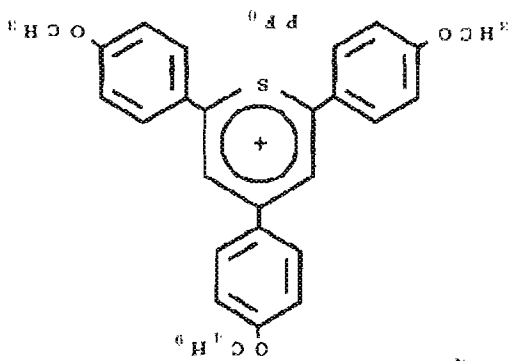
(P y D)



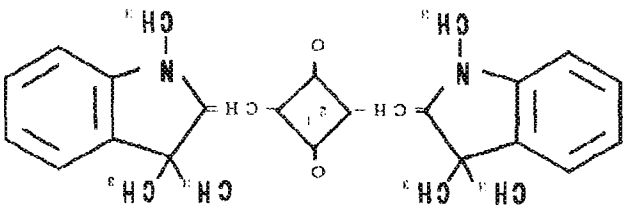
[0112]

[Formula 7]

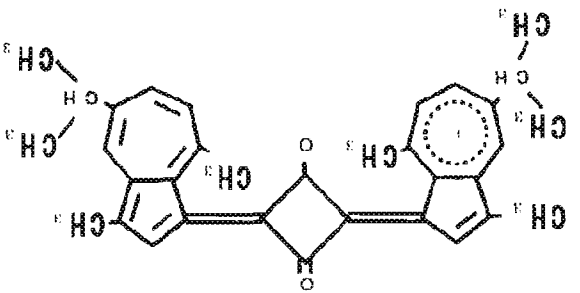
(TPYD)



(SQD)



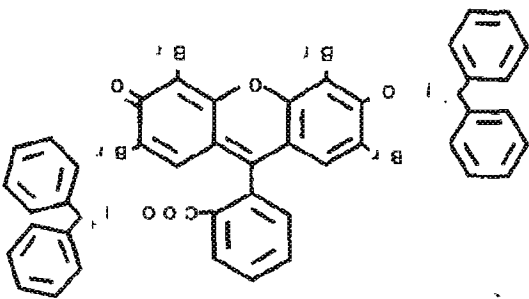
(AZD)



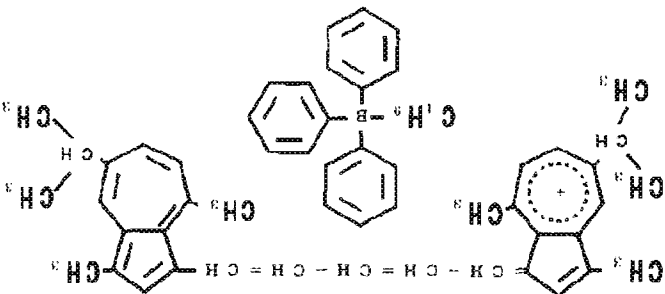
[0113]

[Formula 8]

* (EY-DP1)



(A Z B)



[0114] It changed into the particle state dispersion liquid of the polymer containing the fluorene atom of the example 1 of manufacture in example 47 Example 1, and 100 copies of particle state dispersion liquid of the polymer containing the fluorene atom of the example 2 of manufacture were used, and also the hologram was created by the completely same method as Example 1. The reflection type hologram in which the thickness of a film has 15 micrometers and exposure energy has the diffraction efficiency (degree of refractive index modulation=0.0092) of 72% and the playback wavelength of 486 nm by 20 mJ/cm² was obtained.

[0115] It changed into the particle state dispersion liquid of the polymer containing the fluorene atom of the example 1 of manufacture in example 48 Example 1, and 100 copies of particle state dispersion liquid of the polymer containing the fluorene atom of the example 3 of manufacture were used, and also the hologram was created by the completely same method as Example 1. The reflection type hologram in which the thickness of a film has 17 micrometers and exposure energy has the diffraction efficiency (degree of refractive index modulation=0.0085) of 75% and the playback wavelength of 486 nm by 22 mJ/cm² was obtained.

[0116]

[Effect of the invention] It becomes possible to manufacture the volume phase type hologram which is excellent in chemical stability or an environmental capability-proof, and has high resolution and high diffraction efficiency with little exposure energy by use of the photosensitive materials for holograms in this invention, and this recording medium.

[0117]

[Translation done.]